Beiträge

zur

Kenntnis der höheren Paraffine.

Inaugural-Dissertation

verfasst und der

hohen philosophischen Facultät

der

Kgl. Friedrich-Alexander-Universität Erlangen

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt von

Victor Walter

aus Schw. Gmünd.

STUTTGART

Buchdruckerei von Rud. Glaser & Co.

1886.

Beiträge

zur

Kenntnis der höheren Paraffine.

Inaugural-Dissertation

verfasst und der

hohen philosophischen Facultät

der

Kgl. Friedrich-Alexander-Universität Erlangen

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt von

Victor Walter

aus Schw. Gmünd.

STUTTGART

Buchdruckerei von Rud. Glaser & Co.

1886.

Seinem lieben Vater

in

Liebe und Dankbarkeit

gewidmet.

Die nachstehenden Untersuchungen wurden in dem von Herrn Professor Dr. C. Hell geleiteten organischen Laboratorium der Kgl. techn. Hochschule zu Stuttgart begonnen und in dem unter Leitung des Herrn Professor Dr. C. von Marx stehenden chemischen analytisch-technologischen Institut derselben Hochschule vollendet.

Mit Freude ergreife ich die Gelegenheit, an dieser Stelle meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Professor Dr. C. Hell und Herrn Professor Dr. C. von Marx für das meinen Arbeiten stets zugewendete Wohlwollen und Interesse meinen tiefempfundenen Dank auszusprechen.

Beiträge

zur

Kenntnis der höheren Paraffine.

Die festen Paraffine, höchsten Glieder der Methanreihe, sind bis vor wenigen Jahren hinsichtlich ihrer Konstitution noch wenig bekannt gewesen. Der erste höhere feste Kohlenwasserstoff dieser Reihe wurde im Jahre 1830 von Reichenbach[1]) in den Produkten der trockenen Destillation des Holzes beobachtet. Derselbe hat durch wiederholte gebrochene Destillation die zuletzt übergehenden paraffinreichsten Anteile des Theers abgesondert, mit Schwefelsäure behandelt und mehrmals aus kochendem Weingeist umkrystallisirt. Der erhaltene Körper stellte feine weisse, geruch- und geschmacklose Nadeln und Blättchen dar, die den Schmelzpunkt 43,7° C. zeigten. Demselben wurde wegen seiner Indifferenz gegen die energischsten Reagentien vom Entdecker der Name Paraffin beigelegt.

1832 unterwarf Ettling[2]) das Bienenwachs der trockenen Destillation und erhielt neben andern Substanzen als Hauptprodukt ein festes Destillat, Wachsbutter, welches er durch längeres Kochen mit Aezkali in eine schleimige Seife und in ein weisses durchsichtiges Oel schied, das in der Kälte zu einer weissen körnig-krystallinischen harten Scheibe erstarrte. Aus diesem Körper erhielt er durch Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure und Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol einen Kohlenwasserstoff, der bei 43,5—52° C. schmolz und der von ihm für identisch mit dem von Reichenbach dargestellten Paraffin gehalten wurde.

1842 untersuchte Lewy[3]) die bei der trockenen Destillation von Bienen- und Carnaubawachs, sowie von bitumi-

---

[1]) Gmelin-Kraut, Handbuch d. org. Chemie 4. Bd., 2137.

[2]) Ann. Pharm. Bd. 2, 255.

[3]) Ann. Chim. Phys. 3. Serie, 5. Bd. 395.

nösen Schiefern entstehenden paraffinartigen Produkte. Durch Umkrystallisiren erhielt er einen Körper mit dem Schmelzpunkt 46,8° C., den er als einen Kohlenwasserstoff erkannte und als dasselbe Paraffin, das Reichenbach und Ettling gefunden, bezeichnete.

1849 unterzog Brodie[1]) das chinesische und das Bienenwachs einer eingehenden Untersuchung. Bei der trockenen Destillation des chinesischen Wachses erhielt er ein Destillat, welches er durch längeres Auskochen mit Aezkali und Wasser von der anhängenden Fettsäure befreite, sodann stark auspresste und durch Umkrystallisiren aus Steinöl und Weingeist, schliesslich aus Aether reinigte. Der Schmelzpunkt dieses, durch die Analysen als Kohlenwasserstoff sich ergebenden Körpers, lag bei 57—58° C. Brodie schrieb demselben die Formel $C_{27} H_{54}$ zu und hat ihn mit dem Namen Ceroten bezeichnet.

Der aus dem Bienenwachs durch trockene Destillation von Brodie erhaltene Kohlenwasserstoff, der noch über Kalium rectificirt und aus Aether umkrystallisirt wurde, hat den Schmelzpunkt 62° C. und wurde ihm die Formel $C_{30} H_{60}$ und der Name Melen beigelegt. Die Untersuchungen von Brodie konstatirten die Verschiedenheit der durch Destillation des Wachses erhaltenen Kohlenwasserstoffe von dem Reichenbach'schen Paraffin und zeigten, dass mit Unrecht eine ganze Reihe von Kohlenwasserstoffen zu voreilig als identisch angenommen wurden.

Paraffinartige Substanzen wurden ferner von Reece[2]) mittelst trockener Destillation aus dem Torf gewonnen, und wurde von demselben darauf hingewiesen, dass man Paraffin, ähnlich dem Wallrath, als Kerzenmaterial verwenden könne.

1853 nahm Brown in England ein Patent auf ein Verfahren, um durch Destillation, Behandlung mit Schwefelsäure u. s. f. aus Kohlen und bituminöse Substanzen Paraffin herzustellen. Von dieser Zeit an wurde das Auftreten von Paraffin bei der trockenen Destillation von Cannelkohle, bituminösen

---

[1]) Ann. Pharm. 67, 210 und 71, 156.

[2]) Dinglers polyt. Journ. 113. 237 und 317.

Schiefer u. s. f. wiederholt beobachtet und verschiedenmale Versuche gemacht, Paraffin fabrikmässig darzustellen. In Deutschland, namentlich in Sachsen, wurde gleichfalls durch trockene Destillation Paraffin dargestellt und hiezu hauptsächlich die sich vorfindenden Braunkohlen verwendet.

1854 hat Hofstädter[1]) Untersuchungen über künstliches und mineralisches Paraffin ausgeführt. Er verglich Erdwachs von Borystow in Galizien, bei 60° C. schmelzend, und durch Destillation von bituminösen Schiefern gewonnenes Paraffin, bei 47,5° C. schmelzend, mit dem von Reichenbach dargestellten Paraffin, und kam zu der Ansicht, dass bei der Verschiedenheit ihrer Schmelzpunkte diese Paraffine als Gemenge mehrerer isomerer Kohlenwasserstoffe aufzufassen seien.

Genauere Untersuchungen über aus verschiedenen Stoffen gewonnenen Paraffine hat 1857 Anderson[2]) ausgeführt. So erhielt derselbe durch trockene Destillation von Boghead-Kohle einen krystallinischen Kohlenwasserstoff vom Schmelzpunkt 45,5° C., sowie einen körnigen, der den Schmelzpunkt 52° C. zeigte; aus Rangoon-Theer stellte er einen Kohlenwasserstoff vom Schmelzpunkt 61° C. dar und Torf ergab durch Destillation ein Paraffin, das den Schmelzpunkt 46,7° C. besass. Alle diese Paraffine zeigten trotz der Verschiedenheit ihrer Eigenschaften grosse Uebereinstimmung in der chemischen Zusammensetzung. Während nun Reichenbach es als wahrscheinlich betrachtet, dass es nur eine Art Paraffin gebe, welchem die Formel $C_n H_{2n}$ zukomme, und dass die Abweichung in den Eigenschaften verschiedener Präparate auf der Beimengung schwer zu beseitigender Verunreinigungen beruht, schliesst Anderson aus seinen Analysen, dass die verschiedenen Paraffinarten nicht lediglich aus Kohlenwasserstoffen der Reihe $C_n H_{2n}$ bestehen, sondern, dass einige wenigstens als Glieder der Wasserstoffreicheren Reihe $C_n H_{2n+2}$ angesehen werden müssen. Er ist der Ansicht, dass mehrere der von ihm untersuchten Paraffine innerhalb der Formel $C_{20} H_{42}$ und $C_{22} H_{46}$ stehen werden.

---

[1]) Ann Pharm. 91, 326.

[2]) Journ. pr. Chem. 72. 379.

Hinsichtlich der Konstitution und der Moleculargrösse dieser verschiedenen Paraffine fehlten aber bis vor wenigen Jahren alle Anhaltspunkte. Ihre Dampfdichte liess sich nicht ermitteln, da dieselben erst bei sehr hoher Temperatur vergasen und dann stets unter teilweiser Zersetzung. Aber auch die andern Methoden: Darstellung von Halogensubstitutionsprodukten und dergleichen waren wegen der Schwierigkeit, mit welcher sich die entstandenen Körper reinigen und isoliren liessen, hier nicht anwendbar. Die einzige Möglichkeit, um zum Ziel zu gelangen, war die synthetische Darstellung derselben aus Körper von bekanntem Moleculargewicht und bekannter Konstitution.

Dieser Weg wurde mit grossem Erfolg im Jahre 1882 von Krafft betreten, welcher eine grosse Zahl der höheren Homologen der Sumpfgasreihe dargestellt und dadurch fast die ganze homologe Reihe bis auf wenige Lücken ergänzt und ausgefüllt hat.

Die Methode, welcher sich Krafft[1]) hauptsächlich bediente, war die folgende:

Die bei der Destillation der Barytsalze der höheren Fettsäuren mit Baryumacetat erhaltenen Ketone wurden durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid in Chloride umgewandelt und diese mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei höherer Temperatur im zugeschmolzenen Rohr reducirt. Krafft beobachtete, dass auch schon die Säuren durch Jodwasserstoffsäure und Phosphor in Paraffine umgewandelt werden können,[2]) wie er dies erstmals bei der Undecylsäure ausführte. Um auch noch von den höheren Fettalkoholen zu den Kohlenwasserstoffen zu gelangen, liess er auf erstere Phosphorpentachlorid einwirken, entzog sodann dem so gebildeten Chlorid durch alkoholisches Kali Salzsäure und behandelte das entstandene Olefin mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor im zugeschmolzenen Rohr bei einer Temperatur von 220—240° C.[3])

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 15. 1687 und 1711.
[2]) ibidem. 15. 1687.
[3]) ibidem. 16. 1714.

Durch diese Methoden erhielt er folgende 19 homologe Kohlenwasserstoffe:

Namen	Formel	Schmelzpunkt	Siedepunkt unter circa 15 mm
Nonan	C_9 H_{20}	— 51° C.	44,5° C.
Decan	C_{10} H_{22}	— 32	63
Undecan	C_{11} H_{24}	— 26,5	81
Dodecan	C_{12} H_{26}	— 12	98
Tridecan	C_{13} H_{28}	— 6,2	114
Tetradecan	C_{14} H_{30}	+ 4,5	129,5
Pentadecan	C_{15} H_{32}	+ 10	144
Hexadecan	C_{16} H_{34}	+ 18	157,5
Heptadecan	C_{17} H_{36}	+ 22,5	170
Octadecan	C_{18} H_{38}	+ 28	181,5
Nonadecan	C_{19} H_{40}	+ 32	193
Eicosan	C_{20} H_{42}	+ 36,7	205
Heneicosan	C_{21} H_{44}	+ 40,4	215
Docosan	C_{22} H_{46}	+ 44,4	224,5
Tricosan	C_{23} H_{48}	+ 47,7	234
Tetracosan	C_{24} H_{50}	+ 51,1	243
Heptacosan	C_{27} H_{56}	+ 59,5	270
Hentriacontan	C_{31} H_{64}	+ 68,1	302
Pentatriacontan	C_{35} H_{72}	+ 74,7	331

Hieraus ist ersichtlich, dass nun sämtliche Kohlenwasserstoffe bis zu C_{24} einschliesslich dargestellt sind. Von hier ab zeigt die Reihe der Homologen verschiedene Lücken und schliesst mit dem Pentatriacontan C_{35} H_{72}, dem höchsten bis jetzt dargestellten Glied der Sumpfgasreihe.

Aehnliche, nur nicht so umfangreiche Untersuchungen, welche die Konstitution und die Moleculargrösse der Paraffine aufzuklären bestimmt waren, wurden schon seit Jahren in dem hiesigen Laboratorium ausgeführt.

Bei ihren Arbeiten über Lignocerinsäure erhielten Hell und Hermanns,[1]) indem sie den Aethylester derselben wieder-

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 13. 1709 und 1713.

holt destillirten, oder die freie Säure mit überschüssigem Natronkalk erhitzten einen Kohlenwasserstoff vom Schmelzpunkt 43—44° C., welcher bei einer genauen Vergleichung mit dem im Buchenholztheer vorkommenden Paraffin sich als ganz gleichartig erwies. Da die Lignocerinsäure sich nach der Formel $C_{24} H_{48} O_2$ zusammengesetzt erwies, so lag die Annahme nahe, dass der von Reichenbach zuerst erhaltene Kohlenwasserstoff nach der Formel $C_{23} H_{48}$ zusammengesetzt sein müsse. Später wurde in ähnlicher Weise in demselben Laboratorium von Nafzger[1]) aus der Cerotinsäure ein Kohlenwasserstoff dargestellt, und ausserdem machten Stürcke und Schwalb die Beobachtung, dass sowol im Carnauba- als besonders in dem Bienenwachs Kohlenwasserstoffe enthalten sind. Aus dem Carnaubawachs isolirte Stürcke[2]) ein Paraffin mit dem Schmelzpunkt 59—59,5° C. Aus dem Bienenwachs erhielt Schwalb[3]) aus den in Petroleumäther leicht löslichen Producten desselben durch systematische Krystallisationen zwei Kohlenwasserstoffe. Der eine davon krystallisirte in prachtvollen perlmutterglänzenden Blättern mit dem Schmelzpunkt 60,5° C., während der andere sich aus seiner warmen Aetherlösung stets pulverig ausschied und den Schmelzpunkt 67° C. zeigte. Beide Körper ergaben durch ihre Analysen, dass sie in die Reihe der Grenzkohlenwasserstoffe einzustellen seien. Bei der Vergleichung jedoch mit den von Krafft erhaltenen schienen dieselben mit keinem derselben identisch zu sein.

Es schien mir daher von grossem Interesse, die von Krafft gelassenen Lücken möglichst auszufüllen, um so weitere Paraffine von unzweifelhafter Moleculargrösse zur Vergleichung mit den oben erwähnten natürlich vorkommenden Kohlenwasserstoffen zu erhalten.

Hier bot sich nun in dem Melissylalkohol, welcher in so reichlicher Menge aus dem Carnaubawachs zu erhalten ist, ein Material dar, von welchem ausgehend man zu den Kohlenwasserstoffen $C_{30} H_{62}$ und $C_{29} H_{60}$ in einfacher

---

[1]) Ann. Pharm. 224, 236.
[2]) Ann. Pharm. 223, 283.
[3]) Schwalb, Inaug. Diss. Tübingen 1884.

Weise gelangen konnte. Nach den genauen Untersuchungen von Stürcke[1]) besizt der Melissylalkohol des Carnaubawachses die Zusammensetzung C_{30} H_{62} O. Durch Reduktion desselben müsste man zu dem Kohlenwasserstoff C_{30} H_{62}, andererseits durch Oxydation zu der Melissinsäure und von dieser durch Kohlensäure-Abspaltung zu dem um ein CH_2 niederen Kohlenwasserstoff C_{29} H_{60} gelangen.

Dies waren im allgemeinen die Gründe, die mich bewogen auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. Carl Hell nachfolgende Untersuchungen anzustellen.

Der Melissylalkohol, welcher zu der nachstehenden Untersuchung als Ausgangsmaterial diente, ist schon wiederholt Gegenstand chemischer Untersuchungen gewesen. Zuerst wurde derselbe von Brodie[2]) in dem Bienenwachs aufgefunden, später in reichlicher Menge von Story-Maskelyne[3]), Berard[4]), Pieverling[5]) und dann namentlich von Stürcke[6]) aus dem Carnaubawachs dargestellt. Nach den vergleichenden Untersuchungen von Schwalb[7]) ist gegründeter Zweifel vorhanden, ob der Myricylalkohol des Bienenwachses, identisch mit dem Melissylalkohol des Carnaubawachses ist. Während für den Carnaubawachsalkohol die Formel C_{30} H_{62} O als festgestellt betrachtet werden darf, haben die Untersuchungen von Schwalb für den Bienenwachsalkohol die Formel C_{31} H_{64} O wahrscheinlicher gemacht.

Zur Abscheidung und Reindarstellung des Melissylalkohols bediente ich mich des Verfahrens von Stürcke, welches eine ungleich reichere Ausbeute giebt. Während Pieverling nur etwa 11 proc. reinen Melissylalkohol erhielt, konnten Stürcke und Hell nach ihrem Verfahren 45 proc. daraus abscheiden.

Das rohe Wachs wurde direct mit alkoholischem Natron-

---

[1]) Ann. Pharm. 223, 283.
[2]) Ann. Pharm. 71, 144.
[3]) Chemical soc. journ. 1869. VII. 87.
[4]) Bullet. de la soc. chim. 1868 I. er. sem. (n. ser.) IX. 41.
[5]) Ann. Pharm. 183. 344.
[6]) Ann. Pharm. 223. 283.
[7]) Schwalb, Inaug. Diss. Tübingen 1884.

hydrat verseift, der Alkohol abdestillirt und zur vollständigen Vertreibung desselben die Seifengallerte öfters mit Wasser aufgekocht. Sodann mit Kochsalz die Seife aus der siedend heissen wässrigen Lösung ausgesalzen und die nach dem Erkalten als fester Kuchen oben auf der Lauge abgeschiedene Wachsseife zur vollständigen Entfernung der Lauge durch ein Tuch gepresst. Um das überschüssige Natronhydrat zu entfernen, welches das Trocknen der Seife sehr erschwert, wurde die Seife mehrmals mit frischem Wasser aufgekocht, wieder ausgesalzen, stark abgepresst und schliesslich unter häufigem Umrühren in einem Luftbade bei 100—120° C. vollständig getrocknet. Die gut getrocknete Wachsseife wurde in einem Gantter'schen Extractionsapparat[1]) mit Petroleumäther vom Siedepunkt 60—90° C. fractionirt extrahirt. Am Anfang wurde von 3 zu 3 Stunden, später in grösseren Zwischenräumen die Extraction unterbrochen und die ausgeschiedenen Krystalle auf ihren Schmelzpunkt untersucht.

Die verschiedenen Fractionen wurden, um eine vollständige qualitative Trennung zu erreichen, einer systematischen fractionirten Krystallisation unterworfen und zwar wurden die mit annähernd gleichem Schmelzpunkt vereinigt, mit Petroleumäther bis zu einer, zur völligen Lösung nicht genügenden, Temperatur erwärmt und heiss durch ein leinenes Tuch gepresst. Der ungelöst gebliebene Teil wurde zur nächstfolgenden Fraction gefügt und diese in analoger Weise behandelt. Eine solche dreimalige systematische Behandlung trennte das durch Petroleumäther aus der Carnaubawachsseife erhaltene Extract in drei Hauptfractionen, von welchen die zweite, über 45 proc. des angewandten Wachses betragend, den Schmelzpunkt 86—86,5° C. zeigte und aus dem Myricylalkohol in schon ziemlicher Reinheit bestand. Zur vollständigen Reinigung des Alkohols wurde diese Fraction in leicht flüchtigem Petroleumäther gelöst, die Mutterlauge von dem in der Kälte ausgeschiedenen Wachsalkohol abgesaugt und diesen selbst über sehr verdünnte Salzsäure und mehrmals über Wasser umgeschmolzen, sodann noch einigemal aus Petroleumäther umkrystallisirt.

[1]) Dingler's polyt. Journ. 1880. 236. 221.

Der Myricylalkohol besass nun den Schmelzpunkt 85,5 bis 85,7° C.; er krystallisirt in blendend weissen, kleinen Blättchen. Aus geschmolzenem Zustand wieder erstarrt, zeigt er die für die Wachsalkohole charakteristischen concentrischen wellenförmigen Ringe. Er ist in der Kälte nur ganz wenig löslich in Alkohol, Schwefeläther, Benzol, Petroleumäther, Chloroform, aber leicht in allen diesen Mitteln beim Erwärmen.

Die Elementaranalyse der bei 103° C. getrockneten Substanz gab folgendes Resultat:

I. 0,2447 gr. Substanz gaben 0,7374 gr. CO_2 und 0,316 gr. H_2O.

II. 0,2837 gr. Substanz gaben 0,8548 gr. CO_2 und 0,364 gr. H_2O.

Oder es wurden gefunden:

I.	II.	Berechnet für $C_{30}H_{62}O$:
C 82,18	82,17	82,19
H 14,34	14,25	14,15.

Es konnte demnach an der Reinheit des gewonnenen Myricylalkohols nicht mehr gezweifelt werden.

Darstellung des Kohlenwasserstoffs $C_{29}H_{60}$.

Die Ueberführung der höheren Fettalkohole in die entsprechenden Carbonsäuren gelingt am besten und einfachsten durch Erhitzen mit Kali- oder Natronkalk. Dumas und Stas[1]) haben diese Reaction zum erstenmale ausgeführt, und sie beim Aethyl-, Amyl- und Cetylalkohol, sowie einer Reihe anderer den Alkoholen nahe stehenden Verbindungen praktisch erprobt. Brodie[2]) hat damit die Umwandlung des Cerylalkohols in Cerotinsäure und die des Myricylalkohols in Melissinsäure bewerkstelligt. Ebenso verfuhr Pieverling[3]). Hell und Stürcke[4]), welche diese Reaktion des öftern bei ihren Wachsuntersuchungen anwandten, benützten sie zugleich um damit das Moleculargewicht sowie die Atomigkeit der höheren Fettalkohole zu bestimmen.

---

[1]) Ann. Pharm. 35, 129.

[2]) Daselbst 67. 202; 71, 149.

[3]) Daselbst 183, 353.

[4]) Daselbst 223. 269 und 300.

Die Umwandlung des Alkohols in die Säure verläuft nach der Gleichung:

$$R.\ CH_2\ OH + Na\ OH = R.\ COO\,Na + 2\,H_2.$$

Wird aber die Erhitzung fortgesetzt, so erleidet auch die Säure eine Zersetzung und es wird ein Kohlenwasserstoff gebildet nach der Gleichung:

$$R.\ COO\ Na + Na\ OH = R.\ H + CO_3\ Na_2.$$

Hiedurch ist eine Methode gegeben, vermöge welcher man zu einem um ein Kohlenstoffatom geringeren Paraffin gelangen kann.

Um in Erfahrung zu bringen, ob diese vorhergehende Umwandlung des Alkohols in die entsprechende Säure unumgänglich notwendig ist, wurde ein Vorversuch gemacht, den Fettalkohol direkt mittelst Natronkalk der trockenen Destillation zu unterwerfen, um so unter Kohlensäure-Abspaltung zum Kohlenwasserstoff zu gelangen. Derselbe misslang jedoch insofern, als eine erhebliche Menge Myricylalkohol unzersetzt überdestillirte.

Ueberführung des Myricylalkohols in das Natronkalksalz der Melissinsäure und trockene Destillation letzteres.

80 gr Melissylakohol wurden in 3 Portionen mit je 90 gr Natronkalk, der vorher etwas ausgeglüht wurde, fein zerrieben und innig gemengt in einem birnförmigen Kolben im Luftbad unter Luftabschluss erhitzt. Die Wasserstoffentwicklung begann zwischen 270 und 280° C. und war meistens nach circa 3stündigem Erhitzen beendet. Die Temperatur wurde nicht über 300—310° C. erhöht.

Nachdem auf diese Weise der Alkohol in das Natronkalksalz der Melissinsäure übergeführt war, wurde das Gemenge ohne weiteren Zusatz von Natronkalk in einer Glasröhre, welche mit mehreren aufeinander folgenden Vorlagen versehen war, in kleinen Portionen unter einem beständigen, langsamen Wasserstoffstrom der trockenen Destillation unterworfen. Das übergegangene Produkt wurde in Petroleumäther mit dem Siedepunkt unter 100° C. gelöst, was beim Erwärmen ohne Schwierigkeiten vor sich ging. Beim Erkalten der Lösung schied sich eine Substanz vom Schmelzpunkt 91,5 — 92° C.

krystallinisch ab. Der hohe Schmelzpunkt, sowie die Schwerlöslichkeit dieser Substanz machte es wahrscheinlich, dass hier ein Keton vorliegt, dessen secundäre Bildung beim starken Erhitzen dieses fettsauren Natronkalksalzes nach folgender Gleichung vor sich gehen kann.

$$\begin{matrix} Cn\ H_{2n} + {}_1\ COO\ Na \\ Cn\ H_{2n} + {}_1\ COO\ Na \end{matrix} = \begin{matrix} Cn\ H_{2n} + {}_1 \\ Cn\ H_{2n} + {}_1 \end{matrix} > CO + CO_3\ Na_2.$$

Auch Schwalb[1]) hat, als er den Myricylalkohol des Bienenwachses mit Natronkalk erhitzte, einen solchen ketonartigen Körper vom Schmelzpunkt 97—99° C. abgeschieden. Es war mir desshalb von Interesse vorliegenden Körper näher zu untersuchen.

Derselbe wurde aus Petroleumäther umkrystallisirt und zeigte nach dreimaligem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 94° C. Durch oft wiederholtes Ausschütteln mit kaltem Petroleumäther, sowie Erwärmen mit einem Gemenge von Aether und Alkohol und Abpressen der heissen Lösung konnte er auf den Schmelzpunkt 97—97,5° C. gebracht werden. Eine nochmalige dreimalige Umkrystallisation aus Petroleumäther erhöhte den Schmelzpunkt auf 97,5—98,5° C., welcher nun durch weitere drei Krystallisationen keine Aenderung mehr erlitt.

Der Körper krystallisirt aus seiner Petroleumätherlösung in kleinen, zu sternförmigen Aggregaten vereinigten Nädelchen, die getrocknet ein feines, weisses Pulver darstellen. Er ist unlöslich in der Kälte in Petroleumäther, spurweise löslich in Alkohol und Aether, etwas leichter in Benzol. In der Wärme löst er sich leicht in Petroleumäther und Benzol, sehr schwer in Schwefelkohlenstoff, kaum in Alkohol und Aether.

Die Elementaranalyse der bei 105° C. getrockneten Substanz ergab:

0,2747 gr. Substanz gaben 0,8458 gr. CO_2 und 0,3458 gr. H_2O.

Oder es wurden gefunden:

C 83,97 p. Ct.
H 14,02 „
O 2,01 „

[1]) Inaug. Dissert. Tübingen 1884.

Hieraus ist ersichtlich, das ein sauerstoffhaltiger Körper vorliegt. Für das Keton C_{29} H_{59}. CO. C_{29} H_{59} = C_{59} H_{118} O berechnet sich:

C 84,05 p. Ct.
H 14,04 „
O 1,90 „

Die Vergleichung dieser theoretischen Zahlen mit dem Resultat der obigen Analyse lässt wol mit grosser Wahrscheinlichkeit die Annahme zu, dass hier das Keton C_{59} H_{118}O gebildet worden ist. Leider konnten wegen Mangel an Substanz keine weiteren Versuche gemacht werden, die vielleicht ganz sichern Aufschluss über diesen Körper gegeben hätten.

Die weiteren bei der trockenen Destillation des Natronkalksalzes der Melisssinsäure gebildeten Produkte, namentlich der Kohlenwasserstoff, um dessen Darstellung es sich hauptsächlich handelte, mussten nun sämtlich in der Petroleumätherlösung, von welcher das Keton abgesaugt war, enthalten sein.

Es wurde dieselbe einer fractionirten Krystallisation unterworfen und gelang es folgende Hauptfractionen zu erhalten:

Portion I. Sm. P. 72—73,5° C.
„ II. „ „ 55 „
„ III. „ „ 52—53 „
„ IV. — —

Aus Portion IV. konnte durch weiteres Koncentriren keine Krystallisation mehr erhalten werden. Dieselbe stellte eine gelbe, brenzlich riechende Flüssigkeit dar, welche bei längerem Stehen in Winterkälte Krystalle ausschied. Der Schmelzpunkt dieser war jedoch wegen ihres Gehaltes an Petroleumäther nicht sicher zu ermitteln.

Portion I. und III. waren quantitativ sehr gering, während Portion II. aus der Hauptmasse des Destillats bestand. Es wurden deshalb erstere bei Seite gestellt und nur letzteres in weitere Behandlung genommen.

Portion II. wurde sodann aus einem Gemenge von Schwefeläther und Alkohol so lange umkrystallisirt, bis der Schmelzpunkt keine Erhöhung mehr zeigte. (Von der 10. Krystallisation an wurde Aether allein als Lösungsmittel angewandt.):

1.	Krystallisation	Sm.	P.	56—57,5° C.
2.	„	„	„	58° „
3.	„	„	„	60,5° „
4.	„	„	„	61—61,5° „
5.	„	„	„	62—62,5° „
6.	„	„	„	62,5° „
7.	„	„	„	62,5—62,8° „
8.	„	„	„	62,8° „
9.	„	„	„	63° „
10.	„	„	„	63,2° „
11.	„	„	„	63,5° „
12.	„	„	„	63,5° „
13.	„	„	„	64° „
14.	„	„	„	64° „
15.	„	„	„	64,3—64,5° „
16.	„	„	„	64,5° „
17.	„	„	„	64,5° „
18.	„	„	„	65° „
19.	„	„	„	65° „
20.	„	„	„	65° „
21.	„	„	„	65,2° „
22.	„	„	„	65,2° „
23.	„	„	„	65,2° „

Der Körper krystallisirte jetzt in weissen, winzig kleinen glänzenden Blättchen. Eine Verbrennung, die gemacht wurde, ergab jedoch noch kein günstiges Resultat, so dass anzunehmen war, dass er noch kein vollständig einheitliches Produkt war.

Es wurde deshalb der Körper mit Schwefeläther in der Kälte behandelt, wodurch er in einen leichter und einen schwerer löslichen Teil zerlegt wurde.

Der leichter lösliche Teil hatte den Sm. P. 63—63,8° C.
Der schwerer lösliche Teil hatte den „ „ 66,5—67° „

Behandlung des schwerer löslichen Teils.

Derselbe wurde aus Schwefeläther 6mal umkrystallisirt, aus welchen Krystallisationen stets ein blendend weisser, aus seiner warmen Aetherlösung pulverig ausfallender Körper re-

sultirte. Bei der 6. Krystallisation war sein Schmelzpunkt auf 72° C. gestiegen und sein Quantum bis auf eine sehr geringe Menge zusammengeschmolzen. Von den aus den Mutterlaugen dieser 6 Krystallisationen erzielten Körpern wurden die mit annähernd gleichem Schmelzpunkt vereinigt und einer neuen Krystallisation unterworfen. Im folgenden sind die Schmelzpunkte der verschiedenen Krystallisationen nebst der Schmelzpunkte der aus den Mutterlaugen erhaltenen Krystalle angegeben.

1. Krystallisation	S. P. 67,2—67,6° C.	deren Mutterlauge	S.P. 64,5° C.
2. „	„ „ 67,9—68,1 „	„ „	„ „ 65,5—66 „
3. „	„ „ 68,5—68,8 „	„ „	„ „ 65,5—66 „
4. „	„ „ 69—69,2 „	„ „	„ „ 67,6—67,8 „
5. „	„ „ 70—71 „	„ „	„ „ 68,2—68,5 „
6. „	„ „ 71—72 „	„ „	„ „ 68,5—68,7 „

Aus den Krystallen der Mutterlaugen der 1., 4., 5. und 6. Krystallisation erhielt ich durch weiteres Umkrystallisiren jene blendend weisse, pulverig ausgeschiedenen Krystalle, während die Krystalle der Mutterlauge der 2. und 3. Krystallisation nach wiederholtem Umkrystallisiren prachtvoll perlmutterglänzende Krystalle lieferten mit dem Schmelzpunkt 66,5—67° C. Dieselben wurden noch dreimal aus Aether umkrystallisirt, ohne dass der Schmelzpunkt sich änderte.

Der Körper krystallisirt in breiten, prachtvoll perlmutterglänzenden Blättchen, welche in der Kälte leicht löslich sind in Petroleumäther, Benzol, Schwefelkohlenstoff, schwerer löslich in Aether und kaum löslich in Alkohol. In der Wärme löst sich der Körper leicht in allen diesen Lösungsmitteln, ausgenommen Alkohol, in welchem er sich nur sehr schwer auflöst.

Eine Analyse der bei 103° C. getrockneten Krystalle ergab folgende Werte:

0,146 gr. Substanz gaben 0,4584 gr. CO_2 und 0,1873 gr. H_2O.

Oder es wurden gefunden:

C.	85,65 p. Ct.
H.	14,29 „
	99,94 p. Ct.

Die homologen Kohlenwasserstoffe von der allgemeinen Formel: Cn H_{2n} haben sämtlich die prozentische Zusammensetzung:

C.	85,68 p. Ct.
H.	14,32 „
	100,00 p. Ct.

dagegen enthält der gesättigte Kohlenwasserstoff C_{29} H_{60}:

85,26 p. Ct. und 14,74 p. Ct. H.,

und der Kohlenwasserstoff C_{30} H_{62}:

85,28 p. Ct. und 14,72 p. Ct. H.

Die Vergleichung dieser theoretischen Zahlen mit den Ergebnissen der obigen Analyse lässt wol die Annahme zu, dass hier ohne Zweifel ein Kohlenwasserstoff vorliegt, der in die Reihe der Olefine einzustellen ist.

Um hierüber ganz genauen Aufschluss zu erhalten, wurde das Verhalten des fraglichen Kohlenwasserstoffs gegen Brom einer Untersuchung unterzogen. Zu diesem Zweck wurden 1,093 gr des Körpers in einer entsprechenden Menge Schwefelkohlenstoff gelöst und zu der Lösung 0,5 gr Brom gebracht. (Für C_{29} H_{60} beispielsweise verlangt die Theorie 0,43 gr. Br.) Die Lösung wurde sodann unter Ausschluss des direkten Lichtes 2—3 Tage auf dem Wasserbade erwärmt. Nach Entfernung des überschüssigen Broms und Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffs betrug jetzt das Gewicht des Körpers 1,7 gr. Es musste sonach eine Einwirkung des Broms stattgefunden haben. Dass dasselbe substituirend eingewirkt hätte, war vollständig ausgeschlossen, indem keine Spur von Bromwasserstoff nachzuweisen war. Das gebildete Bromid wurde alsdann aus einem Gemenge von Aether und Alkohol umkrystallisirt. Es krystallisirte hieraus in kleinen glänzenden Blättchen, welche noch schwach gelb gefärbt waren; dieselben zeigten den Schmelzpunkt 64,8—65° C. Eine qualitative Analyse mittelst Erhitzen mit met. Natrium und Versetzen der angesäuerten Lösung mit Silbernitrat ergab einen Niederschlag von Bromsilber.

Es wurde deshalb zu einer quantitativen Brombestimmung geschritten, welche nach der Methode von Carius ausgeführt wurde.

0,2045 gr Substanz gaben 0,0837 gr Ag. Br.
Oder in Prozenten ausgedrückt:
Gefunden 17,42 p. Ct. Br.
Für C_{29} H_{58} Br. 2 berechnet sich:
28,25 p. Ct. Br.

Damit ist anzunehmen, dass der vorliegende Körper ein ungesättigter Kohlenwasserstoff ist. Das zu niedrige Resultat kann sowol daher rühren, dass der Körper immer noch Verunreinigungen enthält, als auch darin seinen Grund haben, dass bei der grossen Indifferenz dieses hochmolecularen Körpers die Addition von Brom durch obige Behandlungsweise noch nicht vollständig von Statten gegangen ist.

Behandlung des in Aether leichter löslichen Teils.

Diesen Teil, der den Schmelzpunkt 63—63,8° C. zeigte, unterwarf ich einer systematischen Umkrystallisation, welche so lange fortgesetzt wurde, bis die Mutterlauge der beim Erkalten abgeschiedenen Krystalle beim Verdunsten des Lösungsmittels eine weitere Abscheidung von Krystallen lieferte, welche in ihrem Schmelzpunkte nicht mehr wesentlich von den zuerst erhaltenen Krystallen verschieden waren. Aus sämtlichen Krystallisationen schieden sich kleine glänzende Blättchen ab, die mit jeder öfteren Krystallisation, also mit Zunahme ihrer Reinheit, mehr und mehr Perlmutterglanz erhielten. Als Lösungsmittel wurde ein Gemenge von Aether und Alkohol angewandt.

Im Folgenden teile ich diese Krystallisationen mit:

1.	Krystallisation	Sm.	P.	63,5—63,8° C.
2.	„	„	„	63,6—63,9° „
3.	„	„	„	63,8—64° „
4.	„	„	„	64—64,1° „
5.	„	„	„	64,5° „
6.	„	„	„	64,6—65,2° „
7.	„	„	„	64,6—65,2° „
8.	„	„	„	64,8—65,3° „
9.	„	„	„	65—65,3° „
10.	„	„	„	65—65,5° „
11.	„	„	„	65—65,5° „
12.	„	„	„	65—65,5° „

Mit den letzten Krystallisationen war der Schmelzpunkt der aus den Mutterlaugen abgeschiedenen Krystallen auf 65° C. gestiegen, also nur mehr die geringe Differenz von einem halben Grad. Da der Schmelzpunkt 65—65,5° C. selbst nach noch zweimaligem Umkrystallisiren aus Aether keine Aenderung mehr erlitt, so konnte an der Reinheit dieses Körpers nicht mehr gezweifelt werden.

Die Elementaranalyse der bei 102° C. getrockneten Substanz ergab:

I. 0,232 gr. Substanz gaben 0,7256 gr. CO_2 und 0,306 gr. H_2O.

II. 0,208 gr. Substanz gaben 0,65 gr. CO_2 und 0,2731 gr. H_2O.

Oder es wurden gefunden:

I.	II.	Berechnet für $C_{29}H_{60}$:
C. 85,29 p. Ct.	85,23 p. Ct.	85,26 p. Ct.
H. 14,69 „	14,62 „	14,74 „
99,98 „	99,85 „	100,00 „

Da die Differenzen der in Prozente ausgedrückten Atomgewichtszahlen von Kohlenstoff und Wasserstoff der in der homologen Reihe auf einander folgenden Kohlenwasserstoffe gegenüber den nicht zu vermeidenden Fehlergrössen der Elementaranalysen äusserst gering sind, wie aus der beistehenden

C_nH_{2n+2}	% Gehalt an C.	Differenz	% Gehalt an H.	Differenz
$C_{27}H_{54}$	85,23		14,77	
		+ 0,02		— 0,02
$C_{28}H_{56}$	85,25		14,75	
		+ 0,01		— 0,01
$C_{29}H_{60}$	85,26		14,74	
		+ 0,02		— 0,02
$C_{30}H_{62}$	85,28		14,72	
		+ 0,01		— 0,01
$C_{31}H_{64}$	85,29		14,71	

Tabelle ersichtlich ist, so gibt die Elementaranalyse allein nicht vollständigen Aufschluss über die Moleculargrösse des Körpers.

Zieht man aber die Art der Bildung des betreffenden Körpers, sowie die physikalischen Eigenschaften in Betracht,

vergleicht man insbesondere den hier vorliegenden Kohlenwasserstoff mit dem später zu besprechenden Kohlenwasserstoff $C_{30}H_{62}$, so sprechen alle Daten mit der grössten Sicherheit dafür, dass der fragliche Körper kein anderer sein kann, als der bei der trockenen Destillation des Natronkalksalzes der Melissinsäure unter Kohlensäure-Abspaltung sich bildende Kohlenwasserstoff $C_{29}H_{60}$.

Der Kohlenwasserstoff krystallisirt aus seiner Aether-Alkohollösung in kleinen, schwach perlmutterglänzenden Blättchen mit dem Schmelzpunkt 65—65,5° C. Aus dem geschmolzenen Zustand wieder erstarrt, stellt er eine schöne, weisse Masse dar, die krystallinische Structur zeigt. Er ist in der Kälte löslich in Petroleumäther, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Aether, spurweise in Alkohol; leicht löslich beim Erwärmen in all diesen Lösungsmitteln, ausgenommen Alkohol, in welchem er sich nur sehr sehwer löst.

Darstellung des Kohlenwasserstoffs $C_{30}H_{62}$.

Von den synthetischen Methoden, vermöge derer man von dem Myricylalkohol durch Reduktion zu dem Kohlenwasserstoff $C_{30}H_{62}$ gelangen kann, habe ich folgende in Anwendung gebracht:

1) Reduction des Myricylalkohols mittelst Zinkstaub,
2) Reduction des Myricylalkohols mittelst Jodwasserstoffsäure und Phosphor im zugeschmolzenen Rohr,
3) Reduction des Myricylalkohols nach der Krafft'schen Methode: Ueberführung des Alkohols in das Chlorid, Rückführung desselben in das Olefin und Behandlung letzteres mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor im zugeschmolzenen Rohr.

   In analoger Weise wurde das aus dem Myricylalkohol unschwer zu erhaltene Myricyljodid behandelt;
4) Reduction des Myricyljodids mittelst Zinkstaub,
5) Reduction des Myricyljodids mittelst Jodwasserstoffsäure und Phosphor im zugeschmolzenen Rohr.

Trockene Destillation des Myricylalkohols mittelst Zinkstaub.

60 gr. Myricylalkohol wurden in kleineren Portionen mit dem 2—3fachen Gewicht Zinkstaub innig gemengt und

mit dem Gemenge eine schwer schmelzbare Glasröhre beschickt, in der Art, dass der vordere Teil der Röhre (etwa $^1/_6$—$^1/_7$ der ganzen Röhre) mit reinem Zinkstaub angefüllt war. Das Erhitzen selbst wurde in einem gewöhnlichen Verbrennungsofen ausgeführt und zwar so, dass zuerst nur der Zinkstaub allein erhitzt wurde und erst nach und nach das Gemenge, so dass das Destillat über den glühenden Zinkstaub streichen musste. Während der ganzen Dauer der Operation wurde ein langsamer Strom von Wasserstoffgas durchgeleitet. Es destillirte ein gelblich weisser Körper über; derselbe wurde in heissem Petroleumäther gelöst. Nach dem Erkalten schied sich aus der Lösung ein blendend weisser Körper mit dem Schmelzpunkt 85,7° C. krystallinisch ab. Auch nach dreimaligem Umkrystallisiren aus Aether änderte sich der Schmelzpunkt nicht mehr. Das Aussehen des Körpers, dessen Schmelzpunkt und dessen Schwerlöslichkeit in Petroleumäther liessen keinen Zweifel übrig, dass derselbe unzersetzt übergegangener Myricylalkohol war.

Der andere in Petroleumäther leicht lösliche Teil wurde nun auf ähnliche Weise behandelt wie das bei der trockenen Destillation des Mellissinsauren Natronkalksalzes entstandene, in Petroleumäther leicht lösliche, Produkt. Ich erhielt auf diese Art drei Fractionen:

Fraction I mit dem Schmelzpunkt 62° C.
„ II „ „ „ 51—53° „ und
„ III — — —,

welche wieder aus jenen schon durch die Wärme der Hand sich verflüssigenden Verbindungen bestand, deren Schmelzpunkt aus dem, bei der oben schon erwähnten Untersuchung, angeführten Grunde festzustellen nicht möglich war.

Portion I bestand aus der Hauptmasse des übergegangenen Produktes, während Portion II quantitativ sehr gering war.

Da anzunehmen war, dass der entstandene Kohlenwasserstoff jedenfalls in Portion I enthalten sein muss, so wurde nur diese in weitere Verarbeitung genommen.

Zunächst war es mir darum zu thun, den Myricylalkohol, den etwa Portion I noch enthalten könnte, zu entfernen. Zu diesem Zwecke mischte ich die Substanz innig mit der 3—4

fachen Menge Natronkalk und erhitzte das Gemenge im Luftbad auf 280—310° C. Dadurch geht der Myricylalkohol unter Wasserstoffentwicklung in das Natronkalksalz der Melissinsäure über, welches beim nachherigen Extrahiren mit Petroleum- oder Schwefeläther ungelöst zurückbleibt. Es konnte jedoch keine Entwickelung von Wasserstoff beobachtet werden.

Nachdem der Körper wieder extrahirt war, wurde er einer systematischen Umkrystallisation aus einem Gemenge von Aether und Alkohol unterworfen. Um ein Bild hievon zu geben, teile ich im nachstehenden diese Krystallisationen mit:

1.	Krystallisation	Sm.	P.	63°	C.	14. Krystallisation	Sm. P. 67° C.
2.	„	„	„	64,5	„	15. „	„ „ 67,2 „
3.	„	„	„	64,8	„	16. „	„ „ 67,2 „
4.	„	„	„	64,8	„	17. „	„ „ 67,5 „
5.	„	„	„	65	„	18. „	„ „ 68 „
6.	„	„	„	65	„	19. „	„ „ 68 „
7.	„	„	„	65,3	„	20. „	„ „ 68,2 „
8.	„	„	„	65,5	„	21. „	„ „ 68,2-68,5
9.	„	„	„	65,5	„	22. „	„ „ 68,5 „
10.	„	„	„	66	„	23. „	„ „ 68,5 „
11.	„	„	„	66,5	„	24. „	„ „ 68,5 „
12.	„	„	„	66,5	„	25. „	„ „ 68,8 „
13.	„	„	„	67	„	26. „	„ „ 68,8 „

Mit der 26. Krystallisation hatte der Körper ein schön weisses, schwach perlmutterglänzendes Aussehen. Eine Elementaranalyse, die gemacht wurde, ergab auch hier ein Resultat, das vermuten liess, dass vorliegender Körper noch nicht vollständig rein sein müsse.

Ich unterwarf deshalb den Körper einer fractionirten Krystallisation aus Schwefeläther und erhielt:

Fraction I. Sm. P. 70—70,2° C.
„ II. „ „ 69—69,5° „
„ III. „ „ 68—68,2° „
„ IV. „ „ 68° „

Fraction I bestand aus blendend weissen, feinen Nädelchen, Fraction II hatte ein weisses pulveriges Aussehen, während Fraction III und IV prachtvoll perlmutterglänzende Blättchen lieferten. Die beiden letzteren wurden vereinigt

und noch 6mal aus einem Gemenge von Aether und Alkohol umkrystallisirt. Dadurch war der Schmelzpunkt der Blättchen auf 69° C. gestiegen. Nun nochmals dreimal der Krystallisation unterworfen, blieb derselbe unverändert.

Die Menge der Substanz war jetzt auf weniger als ein Gramm zusammengeschmolzen. Weitere Versuche, die ich anstellte, aus den Mutterlaugen der verschiedenen Krystallisationen, sowie aus den Fractionen I und II einen einheitlichen Körper, womöglich den perlmutterglänzenden zu erhalten, blieben trotz grossen Aufwand von Mühe und Zeit erfolglos. Ich erhielt zwar des öftern Krystalle, die in schönen, breiten, perlmutterglänzenden Blättern krystallisirten und die Schmelzpunkte 66,5°, 67,5°, 67—67,5° C. u. s. f. zeigten. Wurden dieselben jedoch wieder einer neuen Krystallisation unterworfen, so krystallisirte nur mehr eine geringe Menge eines weissen, pulverigen, nicht oder kaum glänzenden Körpers heraus.

Der hier vorliegende Körper krystallisirt in prachtvoll perlmutterglänzenden Blättchen, erstarrt aus dem geschmolzenen Zustand wieder zu einer schönen, weissen Masse, ist in Petroleumäther, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Aether in der Kälte löslich, leicht löslich beim Erwärmen dieser Lösungsmittel. In Alkohol ist der Körper in der Kälte nur spurweise löslich, in der Wärme nur sehr schwer auflöslich.

Zwei Analysen der perlmutterglänzenden Blättchen ergaben:

I. 0,217 gr. Substanz gaben 0,6785 gr. CO_2 und 0,2843 gr. H_2O

II. 0,2074 gr. Substanz gaben 0,6474 gr. CO_2 und 0,2736 gr. H_2O.

Oder in Procenten ausgedrückt:

I.	II.	Berechnet für $C_{30}H_{62}$
C. 85,27 p. Ct.	85,15 p. Ct.	85,28 p. Ct.
H. 14,59 „	14,69 „	14,72 „
99,86 „	99,84 „	100,00 „

Hiedurch ist die Kohlenwasserstoffnatur dieser Verbindung bestätigt; ebenso steht es ausser allem Zweifel, dass der Kör-

per der Paraffinreihe angehört. Es bleibt nun noch zu entscheiden, ob im fraglichen Körper wirklich der dem Myricylalkohol entsprechende Kohlenwasserstoff C_{30} H_{62} vorliegt. Ehe jedoch diese Frage sicher beantwortet werden kann, ist es notwendig die anderen Reductionsmethoden auszuführen und die erhaltenen Produkte einer genauen Vergleichung zu unterziehen.

Reduktion des Myricylalkohols mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor im zugeschmolzenen Rohr bei 180—200° C.

Wie schon in der Einleitung hervorgehoben worden ist, wurden von Krafft durch die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf die höheren Fettsäuren, ferner auf die Halogensubstitutionsprodukte der höheren Ketone und schliesslich auf die Olefine gesättigte Kohlenwasserstoffe erhalten. Dagegen ist bis jetzt die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf die höheren Fettalkohole noch keiner Untersuchung unterzogen worden. Ich machte mir deshalb diese Untersuchung zur Aufgabe.

Je 10 gr. Myricylalkohol wurden mit je 20 gr. Jodwasserstoffsäure vom spec. Gewicht 1,8 und je 3 gr. roten Phosphor in einer starkwandigen Einschmelzröhre während 6 — 7 Stunden auf 180—200° C. erhitzt. Es fand hiebei eine, jedoch nicht bedeutende, Abscheidung von Jod statt. Beim Oeffnen der Röhre zeigte sich nur ein schwacher Druck. Der Röhreninhalt wurde mit Wasser bis zur neutralen Reaction ausgekocht und der Schmelzpunkt der Reactionsmasse bestimmt, welcher bei 68° C. gefunden wurde. Zuerst versuchte ich die verschiedenen Produkte durch systematische fractionirte Krystallisation von einander zu trennen, und dadurch einheitliche Körper zu erhalten. Allein trotz grossem Aufwand von Zeit und Mühe war mir nicht möglich dies zu erreichen, namentlich konnte ich keine einzige Krystallisation erhalten, die frei von Myricyljodid gewesen wäre, welches sich in grosser Menge gebildet zu haben schien. Es blieb mir deshalb kein anderer Ausweg übrig, als die verschiedenen Hauptkrystallisationen mit Natronkalk zu erhitzen, durch welche Operation das Jodid in den Alkohol und dieser mit dem etwa unzersetzt gebliebenen Myricylalkohol in das Natronkalksalz

der Melissinsäure überzuführen ist. Dadurch geht dann beim Extrahiren der Natronkalkseife mit Petroleumäther nur mehr das Paraffin in Lösung.

Ich vereinigte von den verschiedenen Krystallisationen die mit annähernd gleichem Schmelzpunkt und erhielt folgende 4 Hauptfraktionen:

Portion I mit dem Sm. P. 65,5—68° C.
„ II „ „ „ „ 68,5—70° „
„ III „ „ „ „ 70,5—72° „
„ IV „ „ „ „ 74—83,5° „

Diese wurden je mit dem 3—4fachen Gewicht Natronkalk gemengt und im Luftbad auf 280—310° C. erhitzt. Bei allen entwickelte sich Wasserstoffgas. Nach dem Extrahiren des Gemenges mit Petroleumäther schied sich bei sämtlichen Portionen aus der erkalteten Lösung ein weisser Körper krystallinisch ab, dessen Schmelzpunkt zwischen 91° und 92,5° C. lag. Nach dem Absaugen dieses Körpers wurde der Petroleumäther zum grössten Teil abdestillirt und schied sich aus der erkalteten Lösung ein schmutzig weisser Körper in geringer Menge ab, dessen Schmelzpunkt bei den verschiedenen Portionen zwischen 68° und 69,3° C. lag. Nach dem Abdunsten der Mutterlaugen dieses Körpers erhielt ich einen zweiten, dessen Schmelzpunkt sich zwischen 59,5° und 66,5° C. bewegte. Dieser zuletzt erhaltene Körper wurde je aus einem Gemenge von Aether und Alkohol umkrystallisirt und zeigte nun den Schmelzpunkt 66,5—68,5° C. Sämtliche Körper waren jetzt vollständig frei von Myricyljodid, dagegen liess sich beim Ausschütteln des Natronkalkgemenges mit Wasser bedeutende Mengen von Jod nachweisen.

In nachstehender Tabelle teile ich die nach dem Erhitzen mit Natronkalk erhaltenen Mengen nebst den betreffenden Schmelzpunkten mit:

	Schmelzpunkt des Ausgangsprodukts.	Gewicht des Ausgangsprodukts in mmgr.	Entstandene Produkte							Erhalt. Menge von Prod. I in Procent.	Erhalt. Menge von Prod. II und III in Procent.
			Produkt I		Produkt II		Produkt III		Schmelzpunkt von Produkt III nach dem Umkrystallisiren aus Aether-Alkohol		
			Schmelzpunkt	Erhalt. Menge in mmgr.	Schmelzpunkt	Erhalt. Menge in mmgr.	Schmelzpunkt	Erhalt. Menge in mmgr.			
Port. I	65,5-68° C.	4451	91,5-92,5° C.	1440	68,8-69,3° C.	270	64,5-65,5° C.	1040	66,5-67,5° C.	32,3	29,3
Port. II	68,5-70° C.	6214	91,5-92,5° C.	1850	68-69° C.	135	64,5-65,5° C.	1686	66,5-67,5° C.	29,9	29,2
Port. III	70,5-72° C.	1745	91,5-92° C.	233	68-69° C.	37	59,5-60,5° C.	591	66,5-67,5° C.	13,3	35,9
Port. IV	74-83,5° C.	1522	91-91,5° C.	599	—	—	64-66,5° C.	390	68-68,5° C.	39,3	25,6

Von 13,932 gr. der mit Natronkalk erhitzten Substanz wurden sonach erhalten:

Produkt I mit dem Sm. P. 91—92,5° C. : 4,122 gr.
„ II und III „ „ 66,5—69° C. : 4,149 „

in Procenten ausgedrückt:

Product I 28,7 p. Ct.
„ II und III 30 „

Da Product I jedenfalls erst beim Erhitzen mit Natronkalk sich gebildet hatte, so bestanden somit 70 p. Ct. der durch Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf den Melissylalkohol erhaltenen Menge aus Myricyljodid und unzersetztem Alkohol. Es lässt sich mit grosser Wahrscheinlichkeit annehmen, dass bei dieser Reaktion als Hauptprodukt das Myricyljodid entstanden ist, wie es folgende Gleichung zum Ausdruck bringt:

$$C_{30}\,H_{61}\,OH + HJ = C_{30}\,H_{61}\,J + H_2O.$$

Meine nächste Aufgabe war nun Product II und III, welches ohne Zweifel aus dem gebildeten Paraffin bestand, einer weiteren Untersuchung zu unterwerfen, um dadurch einen einheitlichen Körper zu erhalten. Zugleich konnte dadurch festgestellt werden, ob ein perlmutterglänzender Körper gebildet wurde, der mit dem durch Destillation des Fettalkohols mit Zinkstaub erhaltenen Kohlenwasserstoffs identisch ist.

Ich unterwarf Product II u. III einer fractionirten Krystallisation und erhielt:

Fraction I mit dem Sm. P. 68,5—69,3° C.
„ II „ „ „ „ 67,5—68° „
„ III „ „ „ „ 63,5—63,7° „

Fraction I und II wurden vereinigt und einer neuen systematischen Krystallisation unterworfen. Trotz vielen Versuchen gelang es jedoch nicht einen einheitlichen Körper zu erhalten. Ebenso wenig konnte ein perlmutterglänzender Körper gewonnen werden. Die erhaltenen Krystalle schieden sich stets als eine weisse, pulverige Masse aus, die ohne jeglichen Glanz war.

Ich suchte nun über das, unzweifelhaft während des Erhitzens des Gemenges von Myricyljodid und Melissylalkohol mit Natronkalk entstandenen Produktes I, mit dem Schmelzpunkt 91—92,5° C., näheren Aufschluss zu erhalten. Zu

diesem Zwecke vereinigte ich die verschiedenen Krystalle und unterwarf den Körper einer wiederholten Krystallisation aus Petroleumäther. Nach der ersten Krystallisation war der Schmelzpunkt der vereinigten Krystalle bei 91,5—92,5° C. Drei Krystallisationen erhöhten denselben auf 93—93,5° C. Abermalige 3 Krystallisationen vermochten denselben nicht weiter zu ändern.

Der Körper stellt ein blendend weisses, äussert feines Pulver dar; aus dem geschmolzenen Zustand erstarrt er zu einer gelblichen Masse ohne krystallinische Structur. Aus der Petroleumätherlösung krystallisirt er beim Erkalten sogleich in kleinen zu warzenförmigen Aggregaten vereinigten Nädelchen. Er ist in der Wärme leicht löslich in Petroleumäther und Benzol, sehr schwer in Aether, nur spurweise in Alkohol. In der Kälte löst er sich nicht in Petroleumäther; kaum in Benzol, Aether und Alkohol.

Die Substanz wurde bei 105° C. getrocknet und einer Elementaranalyse unterworfen:

0,2798 gr. Substanz gaben 0,8617 gr. CO_2 und 0,355 gr. H_2O.

Oder es wurden gefunden:

C.	83,99	p. Ct.
H.	14,13	„
	98,12	p. Ct.

Die Analyse ergiebt, dass der vorliegende Körper ein sauerstoffhaltiger sein muss. Zieht man die Art der Bildung dieses Körpers in Betracht, so ergeben sich zwei Möglichkeiten: Nach der einen kann das Keton $C_{29}H_{59}-CO-C_{29}H_{59}$, nach der andern der Aether $C_{30}H_{61}-O-C_{30}H_{61}$ entstanden sein. Werden Myricyljodid und -Alkohol mit Natronkalk erhitzt, so gehen beide in das Natronkalksalz der Melissinsäure über und aus letzterem kann durch eine secundäre Bildung — wie schon oben angeführt — ein Keton entstehen. Nun können aber auch Myricylalkohol und dessen Jodid unter sich in Reaktion treten. So kann das aus dem Myricylalkohol entstandene Alkoholat nach der Gleichung:

$$C_{30}H_{61}ONa + C_{30}H_{61}J = C_{30}H_{61}-O-C_{30}H_{61} + NaJ.$$

einen Aether, den Myricyläther, bilden.

Das Keton hat die prozentische Zusammensetzung:

C. 84,05 p. Ct.
H. 14,04 „
O. 1,91 „

für den Myricyläther berechnet sich:

C. 83,89 p. Ct.
H. 14,25 „
O. 1,86 „

Aus der Vergleichung dieser Zahlen mit dem Ergebn obiger Analyse lässt sich, in Berücksichtigung eines so hoc molecularen Körpers von 59 oder 60 Kohlenstoffatomen, wed für die eine noch für die andere Formel eine Entscheidu treffen.

Nun besitzt aber der durch trockene Destillation d Melissinsauren Natronkalksalzes entstandene Körper, der m grosser Wahrscheinlichkeit als das Keton $C_{59}H_{118}O$ ang nommen werden kann, den Schmelzpunkt 97,5—98,5° C. D hier in Frage kommende Körper zeigt dagegen den Schmel punkt 93—93,5° C. Der Schmelzpunkt des Ketons konn ohne verhältnissmässig grosse Schwierigkeiten bis zu dies Höhe gebracht werden, während beim zweiten Körper kei weitere Erhöhung des Schmelzpunkts mehr erreicht werd konnte. Nimmt man noch ferner hinzu, dass das Keton n in äusserst geringer Menge entstand (80 gr. des angewandt Myricylalkohols gaben bei der trockenen Destillation kau 1 gr. noch unreines Keton, was einer Ausbeute von 1,25 gleichkommt); beim Erhizen des Melissylalkohols und sein Jodids mit Natronkalk dagegen eine ungleich grössere Men des bei 93—93,5° C. schmelzenden Körpers sich bild (13,9 gr. des Ausgangsmaterial gaben 4 gr. des Körpers od eine Ausbeute von 29 Prozent), die Menge des hier en standenen Körpers also beinahe das 30fache von dem in erst Reaction entstandenen Produkts betrug, so ist die Annah sehr berechtigt, dass der hier vorliegende Körper als d Myricyläther zu betrachten ist.

Ausserdem ist noch anzuführen, dass, wie weiter unt gezeigt wird, beim Erhitzen des Myricyljodids mit Zinkstau

im Oelbad ebenfalls ein sauerstoffhaltiger Körper erhalten wurde, der den gleichen Schmelzpunkt 93,5—94° C. besitzt, wie der hier vorliegende Körper, und dessen Bildung am besten darin seine Erklärung finden kann, dass das immer im Zinkstaub enthaltene Zinkoxyd nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} C_{30}\,H_{61}\,J \\ C_{30}\,H_{61}\,J \end{matrix} + Zn\,O = \begin{matrix} C_{30}\,H_{61} \\ C_{30}\,H_{61} \end{matrix} > O + Zn\,J_2.$$

unter Bildung des Aethers eingewirkt habe.

Darstellung des Myricyljodids.

Nach den Angaben von Pieverling[1]) wurden 100 gr. Myricylalkohol im Schwefelsäurebad auf 120° C. erhitzt; zu der Schmelze in kleinen Mengen Phosphorstückchen (circ. 10 gr) gebracht, sodann allmählich und in kleinen Portionen Jod (circ. 56 gr.) hinzugefügt. Dabei wurde Sorge getragen, dass die Temperatur unter dem Einfluss der Reaction nicht über 150° C. gieng.

Sobald sich die violetten Joddämpfe zu entwickeln begannen, wurde kein Jod mehr zugesetzt, dagegen mit dem Erhitzen so lange fortgefahren bis keine Gasblase mehr auf der Schmelze bemerkbar war. Die Schmelze wurde mit Wasser ausgekocht bis zur neutralen Reaction, dann mit Alkohol kochend ausgezogen, filtrirt, der Alkohol abdestillirt und der Rückstand aus Petroleumäther krystallisirt. Der erhaltene Körper stimmt in seinen Eigenschaften mit den von Pieverling gemachten Angaben vollständig überein. Das Myricyljodid stellt kleine, sehr weisse, glänzende Blättchen dar, deren Schmelzpunkt bei 69,5—70° C. liegt. Bei Luftzutritt höher erhitzt, verbrennt es mit heller Fettflamme unter Abscheidung von Jod. Es ist kaum löslich in kaltem Alkohol, sehr schwer in Aether und Benzol, leichter in Petroleumäther. Leicht auflöslich in diesen Mitteln beim Erwärmen derselben.

Die nach der Carius'schen Methode der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz ausgeführten Jodbestimmung ergab:

I. 0,1977 gr. Substanz gaben 0,0837 gr. Ag. J.
II. 0,3292 gr. Substanz gaben 0,1382 gr. Ag. J.

---

[1]) Ann. Pharm. 183. 346.

In Prozenten:

	Gefunden:		Berechnet:
	I.	II.	
J.	22,87 p. Ct.	22,68 p. Ct.	23,15 p. Ct.

Reduktion des Myricyljodids mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor im zugeschmolzenen Rohr.

Die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf den Meli sylalkohol bei einer Temperatur von 180—200° C. und wä rend der Dauer von 6—7 Stunden hat nicht vermocht ein Kohlenwasserstoff in grösserer Menge zu bilden. Es schi bei dieser Behandlungsweise der Fettalkohol zum grösst Teil in das Myricyljodid übergegangen zu sein. Wird n aber letzteres direct der Einwirkung der Jodwasserstoffsäu unterworfen, so ist anzunehmen, dass schliesslich doch ei Reduction eintritt und der Kohlenwasserstoff gebildet wi Unter dieser Voraussetzung unternahm ich diese Reaction.

Ich liess zuerst die Jodwasserstoffsäure bei einer Te peratur von 180—200° C. und einer Zeitdauer von 4— Stunden auf das Myricyljodid einwirken. Das Resultat w dass kaum eine Reaction eingetreten ist, das Jodid war zu grössten Teil unverändert geblieben. Ich erhöhte nun sowo die Temperatur als die Dauer der Einwirkung:

5 gr. Myricyljodid wurden mit 15 gr. Jodwassersto säure (spec. Gewicht 1,8) und 1,5 gr. roten Phosphor in ein Einschmelzröhre während 9 Stunden auf schliesslich 290° erhitzt. Es hatte sich dabei Jod in ziemlicher Menge abg schieden. Der Druck beim Oeffnen der Röhre war e geringer. Der Röhreninhalt wurde mit Wasser bis zur ne tralen Reaction ausgekocht. Das Reactionsprodukt sodann Schwefeläther heiss gelöst, filtrirt, und das Filtrat ein fractionirten Krystallisation unterworfen. Hiedurch erhielt i folgende Krystallisationen:

Fraction I weisse, kaum glänzende Krystalle vom Schme punkt 70,5—71° C.,

Fraction II perlmutterglänzende Blättchen vom Schme punkt 70,5° C.,

Fraction III perlmutterglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 70—70,5° C., und

Fraction IV perlmutterglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 68° C.

Vielfach angestellte Versuche aus diesen Fractionen durch systematisch durchgeführte fractionirte Krystallisationen einheitliche Körper zu erhalten, führten auch hier, wie bei der Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf den Myricylalkohol zu constatiren war, zu keinem Resultat. Auch hier war keine Krystallisation zu erhalten, die frei von Myricyljodid gewesen wäre. Ich musste desshalb darauf bedacht sein das Myricyljodid, dessen Löslichkeitsverhältnisse und dessen Schmelzpunkt grosse Uebereinstimmung mit dem gebildeten Paraffin zu haben schien, zu entfernen. Zu diesem Zwecke erhitzte ich die verschiedenen Krystallisationen mit der doppelten bis dreifachen Menge Zinkstaub im Oelbad auf 180—200° C. Hiedurch geht das Jodid unter Bildung von Jodzink in einen Kohlenwasserstoff über. Auch bei dieser Reaktion zeigte sich das Myricyljodid sehr beständig und musste ich manchmal das Gemenge zwei und sogar dreimal mit Zinkstaub erhitzen bis alles Jodid zersetzt war. Der Zinkstaub wurde sodann mit Petroleum- oder Schwefeläther extrahirt und schied sich aus der erkalteten Lösung ein gelb gefärbter Körper krystallinisch ab, der den Schmelzpunkt 89—90° C. zeigte. Dessen Menge war jedoch so gering, dass grössere Mengen Jodid nötig sind, um eine zur näheren Untersuchung notwendige Quantität zu erhalten. Nach dem Absaugen dieses Körpers und Abdunsten des Lösungsmittel erhielt ich perlmutterglänzende Blättchen, welche nach mehrmaligen Krystallisationen den unveränderten Schmelzpunkt 70,5° C. zeigten. Ausser diesen Krystallen erhielt ich noch geringe Mengen eines Körpers von weissem, kaum glänzenden Aussehen mit dem Schmelzpunkt 70,5—71° C., sowie jene weissen, pulverigen, nicht glänzenden Krystalle, die den Schmelzpunkt 69—69,5° C. hatten.

Leider war die Menge der perlmutterglänzenden Blättchen durch diese vielen Operationen und dem ohnedies nur in geringer Menge angewandtem Ausgangsmaterial so zu-

sammengeschmolzen, dass ich keine weiteren Versuche mehr damit anstellen konnte.

Der Körper krystallisirt in prachtvoll perlmutterglänzenden Blättchen und zeigt in seinen Eigenschaften vollständige Uebereinstimmung mit dem durch trockene Destillation des Myricylalkohols mit Zinkstaub erhaltenen Paraffins. Der einzige Unterschied zwischen beiden Körpern besteht in ihrem Schmelzpunkt. Während der hier vorliegende Körper den Schmelzpunkt 70,5° C. zeigt, schmilzt der andere bei 69° C.

Darstellung des Kohlenwasserstoffs C_{30} H_{62} nach der Krafft'schen Methode.

Da ich durch die beiden Methoden: Reduktion des Myricylalkohols und des Myricyljodids durch Jodwasserstoffsäure und Phosphor keine günstigen Resultate erzielt habe, versuchte ich einen Weg einzuschlagen, durch welchen Krafft[1]) auf leichte und einfache Art zu den Kohlenwasserstoffen mit 10, 12, 14, 16 und 18 Kohlenstoffatomen gelangte. Derselbe führte den Fettalkohol durch Phosphorpentachlorid zuerst in das Chlorid, dieses sodann durch Verseifen mit alkoholischem Kali in das entsprechende Olefin über, welch letzteres er mit Jodwasserstoffsäure und roten Phosphor im zugeschmolzenen Rohr bei 220--240° C. behandelte und als Endprodukt fast reines Paraffin in beinahe quantitativer Ausbeute erhielt.

Beim vorliegenden Myricylalkohol schlug ich nun ganz denselben Weg ein und schien es mir besonders auch von grossem Interesse konstatiren zu können wie sich hier bei diesem hochmolecularen Körper die betreffenden Reagentien verhalten, namentlich ob alle Reactionen so glatt und so einfach verlaufen, wie es stets bei Krafft der Fall war.

100 gr. Myricylalkohol wurden im Schwefelsäurebad auf circa 100° C. erhitzt, sodann nach und nach in kleinen Mengen 70 gr. Phosphorpentachlorid zugesetzt. (Die Theorie verlangt 48 gr. PCl_5.) Bei dem ersten 4—6maligem Zubringen konnte ein starkes Zischen der Schmelze und Steigerung der Temperatur beobachtet werden. Nach zweistündigem Erhitzen auf

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 16. 1718.

150° C. bestimmte ich den Schmelzpunkt einer herausgenommenen Probe, welcher bei 76—87° C. gefunden wurde; es war somit anzunehmen, dass erst eine geringe Menge Alkohol umgesetzt war. Die Temperatur steigerte ich jetzt auf 170—180° C. und bestimmte nach abermaligem zweistündigem Erhitzen den Schmelzpunkt einer herausgenommenen Probe, welcher jetzt bei 68—70° C. lag. Die Schmelze selbst war nun gelbbraun, während die der ersten Probe noch beinahe weiss war. Mit dem Erhitzen wurde noch zwei Stunden fortgefahren und zugleich die Temperatur auf 200° C. gesteigert. Dabei destillirte Phosphoroxychlorid und überschüssiges Phosphorpentachlorid ab. Nachdem die Schmelze erkaltet war, wurde sie auf dem Wasserbade am Rückflusskühler mit alkoholischem Kali 6 Stunden lang erhitzt; hierauf in viel Wasser gegosssen und die abgeschiedene Masse abgesaugt, zuerst mit salzsäurehaltigem und nachher mit reinem Wasser ausgewaschen. Nach dem Trocknen stellte das erhaltene Produkt eine schwarzbraune Masse vor im Gewichte von circa 140 gr. Um die anorganischen Bestandteile hievon zu trennen, löste ich die ganze Menge unter Erwärmen in Petroleumäther und filtrirte heiss. Als Rückstand blieb eine schwarze Masse; die Lösung selbst hatte eine schwarzbraune Farbe, während das Filtrat eine schön gelbrote Lösung darstellte, aus welcher beim Erkalten Krystalle von feinen Nädelchen sich ausschieden, die sich zu büschelförmigen Aggregaten vereinigten. Diese Krystalle waren gelbbraun gefärbt und zeigten den Schmelzpunkt 73—74° C. Aus der Mutterlauge dieser Petroleumätherlösung krystallisirten beim weiteren Einengen derselben ebenfalls feine Nädelchen, die schon weniger braun mehr gefärbt waren und den Schmelzpunkt 71,5° C. hatten. Von beiden Krystallisationen wurde je eine Probe mit metall. Natrium erhitzt, die Schmelze in Wasser gebracht und nach dem Ansäuren mit Salpetersäure mit Silberlösung versetzt. Es entstand ein starker Niederschlag von Chlorsilber, welcher bei den Krystallen aus der Mutterlauge am bedeutendsten war. Es war somit anzunehmen, dass die Abspaltung von Salzsäure durch das 6stündige Erwärmen mit alkoholischem Kali nur eine unvollständige war. Ich behandelte deshalb

das Gemenge von Olefin und Chlorid nochmals mit alkoholischem Kali. Während ich aber beim erstmaligen Verseifen nur circa 2 Liter alkoholisches Kali anwandte, nahm ich diesmal immer nur soviel vom Gemenge, als sich im Alkohol beim Erwärmen zu lösen vermochte (circa 20 gr. auf 1 Liter) und erhitzte auf dem Wasserbade während der Dauer von circa 50 Stunden. Nach dem Ausfällen mit Wasser, Absaugen und Auflösen der Substanz in Petroleumäther erhielt ich nach dem Erkalten Krystalle, welche breite, perlmutterglänzende Blättchen darstellten, die noch schwach gelb gefärbt waren und bei 69,8—71° C. schmolzen. Um mich zu überzeugen, ob dieselben nun vollständig frei von Chlorid sind, machte ich die Willgerodt'sche Flammenreaction, indem ich eine geringe Menge der Substanz an einem ausgeglühten Kupferdraht in die Bunsen'sche Flamme brachte[1]). Es konnte eine deutliche Grünfärbung der Flamme beobachtet werden. Demnach hat auch diese lang dauernde Behandlung mit alkoholischem Kali nicht vermocht alles Chlorid in Olefin umzuwandeln.

Während somit bei den Körpern, die Krafft in Arbeit hatte diese Verseifung sehr leicht und rasch von statten ging, ist hier bei dem Körper mit 30 Kohlenstoffatomen schon eine ganz energische Behandlung erforderlich.

Da es jedoch im vorliegenden Fall sich nicht darum handelte, ein absolut reines Produkt zu besitzen, so erhitzte ich, ohne weitere Zeit auf Reindarstellung der Substanz, welche jedenfalls ausser dem Chlorid noch Spuren von Wachsalkohol enthielt, zu verwenden, das Gemenge sofort mit dem Jodwasserstoffsäurephosphorgemisch im zugeschmolzenen Rohr.

5 gr. Substanz wurden mit 2 gr. rotem Phosphor und 15 gr. Jodwasserstoffsäure vom spec. Gewicht 1,8 in eine starkwandige Röhre eingeschlossen und während 7 Stunden auf 140—150° C. erhitzt. Es hatte sich nur wenig Jod abge-

[1]) Anmerkung. Zugleich möchte ich darauf hinweisen, welch gute Dienste diese Flammenreaction mir im Laufe meiner Arbeit unendlich oft geleistet hat, indem ich dadurch ohne Aufwand von viel Zeit und Substanz die geringste Spur von Chlorid, Bromid und Jodid nachzuweisen vermochte.

schieden und zeigte sich beim Oeffnen der Röhre nur ein geringer Druck, auch hatte sich Phosphorwasserstoffgas gebildet. Der Röhreninhalt wurde mit Wasser so lange ausgekocht bis das Waschwasser keine saure Reaction mehr zeigte, die Schmelze sodann in Aether gelöst und heiss filtrirt. Nach dem Erkalten schieden sich kleine Nädelchen ab, die sich zu baumartigen Aggregaten vereinigten und ein schön weisses, glänzendes Aussehen hatten. Dieselben schmolzen bei 66,5 bis 67,5° C. Aus der Mutterlauge der Aetherlösung erhielt ich nach dem Abdunsten des Aethers einen Körper vom Schmelzpunkt 62° C. Beide Krystallisationen gaben bei der qualitativen Prüfung auf Jod einen Niederschlag von Jodsilber.

Um mich vollständig zu überzeugen, ob hier ein Jodid vorliegt, und um zugleich dasselbe von dem etwa gebildetenParaffin zu trennen, wurden die Krystalle beider Krystallisationen, im ganzen 3,4 gr. mit der 3—4fachen Menge Natronkalk gemengt und im Luftbad auf 310° C. erhitzt. Bei 260° C. begann sich Wasserstoffgas zu entwickeln. Dasselbe wurde aufgefangen und gemessen; es entwickelten sich circa 75^{cc} Wasserstoff. Nach dem Extrahiren mit Petroleumäther schied sich aus der erkalteten Lösung ein weisser Körper krystallinisch ab, der den Schmelzpunkt 91—92° C. hatte und im ganzen 1,1 gr. betrug. Aus der Mutterlauge erhielt ich einen weissen, nicht glänzenden, pulverig aussehenden Körper vom Schmelzpunkt 62—62,5° C. Letzterer, unzweifelhaft das entstandene Paraffin, war quantitativ sehr gering. Trotz mehrmaligen Krystallisationen konnten hieraus keine perlmutterglänzenden Krystalle erhalten werden, sondern nur weisse, pulverige Krystalle, die ohne jeden Glanz waren.

Es scheint also hier die Bildung eines Kohlenwasserstoffs nur in ganz geringer Menge vorgegangen zu sein und die Jodwasserstoffsäure in der Art eingewirkt zu haben, dass sich HJ an das Olefin angelagert hat unter Bildung eines secundären Jodids.

Aus dieser Annahme lässt sich schliessen, dass bei der angewandten Temperatur von 140—150° C. die Reduction des gebildeten secundären Jodids nicht oder nur in sehr unvollständiger Weise vor sich gegangen ist. Ich liess deshalb

bei einem zweiten Versuch die Jodwasserstoffsäure bei beträchtlich höherer Temperatur einwirken.

Die Substanz wurde jetzt 7—8 Stunden lang auf 250 bis 260° C. erhitzt. Dabei trat ein so starker Druck auf, dass viele Röhren zersprangen, auch hatte sich eine bedeutende Menge Jod abgeschieden. Das entstandene Produkt wurde in gleicher Weise, wie oben angegeben, behandelt. Die erhaltenen Krystalle wurden sodann mit Brom versetzt und an einem dunklen Ort längere Zeit stehen gelassen. Dadurch müsste etwa noch unverändert gebliebenes Olefin in das Dibromid übergehen. Nach dem Entfernen des Broms und Abdunsten des Lösungsmittels wurde die Masse mit Natronkalk gemengt und im Luftbade auf 310° C. erhitzt. Bei 290° C. begann die Wasserstoffentwickelung, welche bei der angewandten Substanz von 4 gr. circa 25cc betrug. Das Gemenge wurde mit Petroleumäther extrahirt, aus welcher Lösung nach dem Erkalten geringe Mengen des Körpers vom Schmelzpunkt 91—92° C. krystallisirten. Nach dem Absaugen dieses Körpers krystallisirten aus der etwas eingeengten Mutterlauge prachtvoll perlmutterglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 70° C., deren Schmelzpunkt nach mehreren Krystallisationen auf 70,5—70,8° C. stieg. Aus der Mutterlauge dieser erhielt ich gleichfalls perlmutterglänzende Blättchen, die bei 69,5 bis 70° C. schmolzen, sowie jenen weissen, nicht glänzenden Körper vom Schmelzpunkt 64—65° C.

Da ohne allen Zweifel die zuerst erhaltenen Krystalle mit dem Schmelzpunkt 70,5—70,8° C. schon ziemlich reines Paraffin waren, dieselben aber in quantitativ nur geringer Menge entstanden sind, so versuchte ich, ob durch eine noch längere Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf das Olefin nicht eine noch grössere Ausbeute an Paraffin zu erhalten möglich wäre. Zu diesem Zwecke wurde das Olefin im ganzen 25 bis 30 Stunden mit der Jodwasserstoffsäure erhitzt. Nach je 6—7 Stunden wurden die Röhren geöffnet und der Druck herausgelassen, der bei den 2—3 ersten Erhitzungen ein äusserst grosser war. Ausserdem wurde, je nachdem es notwendig war, noch etwas Phosphor zugesetzt. Mit der Länge der Dauer der Einwirkung steigerte sich auch die Zunahme

der Abscheidung von Jod, so dass zum Schluss eine ganz bedeutende Menge Jod sich abgeschieden hatte.

Nach dem Erhitzen wurde der Inhalt der Röhren mit Wasser so lange ausgekocht bis keine saure Reaktion mehr auftrat. Die Schmelze, welche ein schön weisses Aussehen hatte, wurde in Petroleumäther gelöst und mit Brom versetzt. Nach 2—3 Tagen wurde die Lösung, um das überschüssige Brom zu entfernen, mit Natronhydrat versetzt, die Petroleumätherlösung abgehoben und der Petroleumäther abdestillirt. Die erhaltenen Krystalle waren perlmutterglänzend; dieselben wurden sogleich mit Natronkalk gemengt und im Luftbade erhitzt. Trotz längerem Erhitzen und Steigern der Temperatur auf 310° C. konnte keine Entwickelung von Wasserstoff beobachtet werden. Die Natronkalkmasse extrahirte ich mit Petroleumäther, destillirte letzteren zum grössten Teil ab und erhielt nun aus der erkalteten Lösung einen Körper, der in kleinen Blättchen von prachtvollem Perlmutterglanz krystallisirte. Aus der Mutterlauge dieser Krystalle erhielt ich nochmals perlmutterglänzende Blättchen, die den Schmelzpunkt 69,5—70° C. zeigten, während die zuerst erhaltenen Krystalle bei 70,5—70,8° C. schmolzen. Nach dem vollständigen Abdunsten des Lösungsmittels erhielt ich noch eine geringe Menge eines weissen, pulverigen Körpers, der in einem Gemenge von Aether und Alkohol aufgelöst, sich beim Erkalten als weisse, kaum glänzende Masse wolkig ausschied und den Schmelzpunkt 65 — 66° C. zeigte. Die Menge dieses Körpers war eine äussert geringe, ebenso war die Menge der perlmutterglänzenden Krystalle vom Schmelzpunkt 69,5—70° C., welche jedenfalls der gleiche Körper wie der mit dem Schmelzpunkt 70,5—70,8° C. waren, eine geringe, so dass die Ausbeute des zuerst erhaltenen Körpers eine beinahe quantitative genannt werden kann.

Derselbe wurde noch dreimal aus nur wenig Petroleumäther umkrystallisirt, ohne dass dessen Schmelzpunkt eine Aenderung erlitten hätte.

Der Körper löst sich in der Wärme sehr leicht in Petroleumäther, Benzol, Aether, Schwefelkohlenstoff, etwas schwerer in einem Gemenge von Aether und Alkohol und

sehr schwer in Alkohol. In der Kälte löst er sich leicht in Petroleumäther, Benzol, Schwefelkohlenstoff, etwas schwerer in Aether, kaum in Alkohol.

Eine Elementaranalyse der bei 105° C. getrockneten Substanz ergab folgendes:

0,4745 gr. Substanz gaben 1,4819 gr. CO_2 und 0,6269 gr. H_2O.

Oder es wurden gefunden:

Gefunden:	Berechnet für $C_{30}H_{62}$:
C. 85,17 p. Ct.	85,28 p. Ct.
H. 14,71 „	14,72 „
99,88 „	100,00 „

Das erhaltene Resultat ergiebt wol zweifelsohne, dass im vorliegenden Körper der dem Myricylalkohol entsprechende gesättigte Kohlenwasserstoff $C_{30}H_{62}$ vorliegt.

Während also die Bildung des Paraffins durch Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf das Olefin bei einer Temperatur von 140—150° C. und einer Dauer von 7 Stunden nicht erfolgt, findet dieselbe bei der gleichen Dauer der Einwirkung aber einer Temperatur von 250—260° C. zwar statt, jedoch in nur unvollständiger Weise. Dagegen entsteht bei der gleichen Temperatur, aber bei einer Einwirkung von 25—30 Stunden der Kohlenwasserstoff in vollständiger Reinheit und mit einer fast quantitativen Ausbeute.

Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf den Myricylalkohol bei 250—260° C. während 7 Stunden.

Vorstehende Untersuchung hat gezeigt, dass beim vorliegenden hochmolecularen Körper die Bildung des Kohlenwasserstoffs nur dann vor sich geht, wenn die Jodwasserstoffsäure bei einer viel höheren Temperatur auf den betreffenden Körper einwirkt. Ich behandelte deshalb von neuem den Myricylalkohol mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor, in der Hoffnung, dass unter diesen Bedingungen die Reduction von statten gehe.

Je 2 gr. Alkohol wurden mit je 6 gr. Jodwasserstoffsäure (spez. Gewicht 1,8) und 0,6 gr. amorphen Phosphor im zugeschmolzenen Rohr 7 Stunden lang auf 250—260° C. erhitzt.

Es hatte sich eine beträchtliche Menge Jod abgeschieden und zeigte sich beim Oeffnen der Röhre ein starker Druck. Der Röhreninhalt wurde mit Wasser ausgekocht und die Schmelze sofort mit Natronkalk im Luftbad erhitzt. Bei 295° C. trat Entwickelung von Wasserstoffgas ein, welches gemessen wurde und circa 31^{cc} betrug. Die Natronkalkmasse wurde mit Petroleumäther extrahirt, nach dem Erkalten schied sich aus der Lösung ein weisser Körper krystallinisch ab, der bei 78 bis 80° C. schmolz, aus der stark eingeengten Mutterlauge dieses Körpers resultirten schön perlmutterglänzende Blättchen, die den Schmelzpunkt 69—69,5° C. zeigten. Die Mutterlauge der letzteren Krystalle gab beim Verdunsten einen weissen, pulverigen Körper vom Schmelzpunkt 58—60° C.

Der mit Natronkalk erhitzte Röhreninhalt betrug im ganzen 4 gr. Nach dem Erhitzen wurde noch erhalten:

Körper vom Schmelzpunkt 78—80° C. : 0,75 gr.
„ „ „ 69—69,5° „ : 0,74 „
„ „ „ 58—60° „ : 1,1 „

Die perlmutterglänzenden Krystalle wurden noch einigemal umkrystallisirt, worauf sie den Schmelzpunkt 70,5 bis 70,8° C. zeigten; auch in ihrem übrigen Verhalten gleichen sie vollständig dem bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf das Olefin erhaltenen Krystalle, so dass kein Zweifel an der Gleichheit dieser beiden Körper herrschen konnte. Der Körper mit dem Schmelzpunkt 58—60° C. wurde ebenfalls umkrystallisirt und zeigte nun den Schmelzpunkt 68 bis 68,5° C. Er hatte jetzt ein schön weisses, nur wenig glänzendes Aussehen. Dessen Mutterlauge ergab noch geringe Mengen eines weissen pulverigen Körpers.

Es hat sich also bei dieser Einwirkung der perlmutterglänzende Kohlenwasserstoff gebildet, jedoch nur in einer Menge von 18,5 Prozent, der weisse, nicht perlmutterglänzende Körper dagegen in einer Ausbeute von 27,5 Prozent.

Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf den Myricylalkohol bei 250—260° C. während 25—30 Stunden.

Der Myricylalkohol wurde mit der Jodwasserstoffsäure und dem Phosphor in ganz analoger Weise wie beim Olefin

während einer Zeitdauer von 25—30 Stunden erhitzt. Auch hier war der Druck beim Oeffnen der Röhren ein starker, doch nicht so beträchtlich wie beim Olefin, auch die Jodabscheidung war zum Schluss eine sehr beträchtliche. Das erhaltene Produkt wurde nach dem Auswaschen mit Wasser gleichfalls mit Natronkalk erhitzt. Auch hier trat eine, jedoch nur geringe Entwickelung von Wasserstoffgas ein: 8,0 gr. entwickelten 12 cc Wasserstoff. Das Gemenge wurde nach dem Erhitzen mit Petroleumäther extrahirt, aus welcher Lösung beim Erkalten kleine, kaum glänzende Krystalle sich ausschieden. Dieselben hatten den Schmelzpunkt 71—71,5° C. Aus der Mutterlauge dieser krystallisirten perlmutterglänzenden Blättchen, die bei 69° C. schmolzen, deren Mutterlauge selbst wieder beim Abdunsten des Lösungsmittel jene weissen, pulverig aussehenden Krystalle ergab. Diese nochmals in einem Gemenge von Aether und Alkohol gelöst, krystallisirten hieraus als weisse, kaum glänzende Masse, die kaum eine krystallinische Struktur erkennen liess. Der Schmelzpunkt lag bei 66° C. Da sich annehmen liess, dass die zuerst erhaltenen Krystalle noch verunreinigt waren durch geringe Mengen jenes hochschmelzenden sauerstoffhaltigen Körpers, welcher in kaltem Petroleumäther unlöslich ist, so behandelte ich dieselben mit diesem Lösungsmittel in der Kälte. Nach dem Filtriren der Lösung blieb eine ganz geringe Menge eines weissen Körpers mit dem Schmelzpunkt 91° C. zurück. Von dem Filtrat selbst wurde der überschüssige Petroleumäther abdestillirt und krystallisirten nun nach dem Erkalten ganz die gleichen prachtvollen perlmutterglänzenden Blättchen aus, wie sie bei der längeren Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf das Olefin erhalten wurden. Dieselben zeigten gleichfalls den Schmelzpunkt 70,5—70,8° C. Von den mit Natronkalk erhitzten 8 gr. wurden erhalten:

perlmutterglänzende Blättchen mit dem Schmelzpunkt 70,5 bis 70,8° C. : 6,0 gr. = 75 Prozent,

perlmutterglänzende Blättchen mit dem Schmelzpunkt 69° C. : 1,0 gr = 12,5 Prozent,

weisse, kaum glänzende Krystalle mit dem Schmelzpunkt 66° C. : 0,6 gr. = 7,5 Prozent.

Die zuerst erhaltenen perlmutterglänzenden Blättchen wurden noch dreimal aus Petroleumäther umkrystallisirt, ohne dass der Schmelzpunkt eine Aenderung erlitten hätte. Sämtliche Mutterlaugen dieses Körpers vereinigte ich sodann mit den Krystallen vom Schmelzpunkt 69° C. und unterwarf dieselben neuen Krystallisationen. Hieraus erhielt ich breite, matt perlmutterglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 69,5 bis 70° C. Da sich diese letzteren Krystalle nicht nur durch ihren Schmelzpunkt, sondern auch durch ihr Aussehen von den ersteren unterschieden, so vermutete ich, dass hier vielleicht ein ungesättigter Kohlenwasserstoff gebildet worden ist und derselbe in diesen Krystallen vorliegt. Um hierüber vollständigen Aufschluss zu erhalten, wurden 1,19 gr. der Krystalle vom Schmelzpunkt 69,5—70° C. in Schwefelkohlenstoff gelöst und hiezu 0,5 gr. Brom gebracht. Die Lösung wurde unter Ausschluss des directen Sonnenlichts 80 Stunden stehen gelassen. Hierauf wurde das überschüssige Brom entfernt und der Schwefelkohlenstoff abdestillirt. Es blieb ein Körper zurück im Gewichte von 1,81 gr. also eine Zunahme von 0,62 gr. Der Schmelzpunkt desselben lag jetzt bei 67—68° C. Ein Auftreten von Bromwasserstoff konnte nicht beobachtet werden. Dieses Verhalten gegen Brom zeigt somit, dass wirklich ein ungesättigter Kohlenwasserstoff gebildet worden ist.

Ebenso verfuhr ich mit den perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 70,5—70,8° C. Es konnte hier nach dem Versetzen mit Brom nur die geringe Zunahme von 1 bis 2 mmgr. und keine Veränderung des Schmelzpunktes beobachtet werden, so dass von einer Beimengung dieses Körpers mit einem ungesättigten Kohlenwasserstoff nicht die Rede sein kann.

Eine Analyse der bei 103° C. getrockneten Krystalle vom Schmelzpunkt 70,5—70,8° C. ergab:

0,342 gr. Substanz ergaben 1,0682 gr. CO_2 u. 0,4528 gr. H_2O.

In Prozenten:

Gefunden:	Berechnet für $C_{30}H_{62}$
C. 85,20 p. Ct.	85,28 p. Ct.
H. 14,74 „	14,72 „
99,94 p. Ct.	100,00 p. Ct.

Der Körper krystallisirt aus seiner Petroleum- oder Schwefelätherlösung in kleinen prachtvoll perlmutterglänzenden Blättchen. Aus dem geschmolzenen Zustand wieder erstarrt, stellt er eine schöne, weisse Masse vor mit krystallinischer Struktur. Er ist sehr leicht löslich in der Wärme in Petroleumäther, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, etwas schwerer in einem Gemenge von Aether und Alkohol und kaum löslich in Alkohol. In der Kälte löst er sich leicht in Petroleumäther, Benzol, Schwefelkohlenstoff, etwas schwerer in Aether, nur spurweise in Alkohol.

Das Ergebniss obiger Analyse lässt die Annahme zu, dass dem vorliegenden Körper die Formel $C_{30} H_{62}$ zukommen muss. Ausserdem stimmt er in seinen übrigen Eigenschaften: Aussehen der Krystalle, Schmelzpunkt, Löslichkeitsverhältnisse u. s. f. so vollständig mit denjenigen des Paraffins überein, das durch die 25—30stündige Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf das Olefin erhalten worden ist, dass an der Identität beider Körper auch nicht der geringste Zweifel herrschen kann.

Die Jodwasserstoffsäure hat somit auf den Myricylalkohol folgendermassen eingewirkt:

Bei einer 7stündigen Einwirkung bei einer Temperatur von 180—200° C. entstand nicht das perlmutterglänzende Paraffin und bildeten sich nur geringe Mengen eines weissen, nicht glänzenden Körpers.

Bei der 7stündigen Einwirkung des genannten Reagens bei einer Temperatur von 250—260° C. entstand zwar der perlmutterglänzende Kohlenwasserstoff, jedoch in nur geringer Ausbeute, während der nicht glänzende Körper in annähernd gleicher Menge wie bei der ersten Reaction sich bildete.

Bei der 25—30stündigen Einwirkung der Jodwasserstoffsäure bei 250—260° C. entstand als Hauptprodukt der perlmutterglänzende Kohlenwasserstoff $C_{30} H_{62}$, der ohne viel Mühe alsbald leicht rein zu erhalten ist. Ausserdem bildeten sich noch geringe Mengen eines ungesättigten Kohlenwasserstoffs und der nicht glänzende, weisse Körper gleichfalls in unerheblicher Weise.

Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf das Myricyljodid bei 250—260° C. während 25—30 Stunden.

Bei dem ersten Versuch, bei welchem die Jodwasserstoffsäure auf das Jodid des Melissylalkohols bei einer Temperatur von schliesslich 290° C. und einer Dauer von 9 Stunden eingewirkt hat, erhielt ich einen perlmutterglänzenden Körper der bei 70,5° C. schmolz. Ich verglich denselben mit dem erhaltenen perlmutterglänzenden Kohlenwasserstoffe $C_{30}H_{62}$. Diese Vergleichung ergab, dass an der Identität beider Körper nicht zu zweifeln ist, dass also auch das Myricyljodid durch die Jodwasserstoffsäure zum Kohlenwasserstoff zu reduciren ist. Um nun auch hier eine grössere Ausbeute zu erzielen, wurde die Reaction während 25—30 Stunden bei einer Temperatur von 250—260° C. vorgenommen. Nach je 6—7stündigem Erhitzen wurden die Röhren geöffnet und der Druck herausgelassen, der auch hier ein sehr starker war. Nach dem Auskochen mit Wasser erhitzte ich die Substanz sofort mit Natronkalk im Luftbad, wobei eine Entwickelung von Wasserstoffgas stattfand. Dasselbe wurde aufgefangen und gemessen. 6 gr. des erhaltenen Produktes gaben circ. 10 cc Wasserstoff. Nach dem Extrahiren mit Aether und Abdunsten desselben, wurde das Produkt mit Petroleumäther in der Kälte behandelt und filtrirt. Auf dem Filter blieb eine ganz geringe Menge eines schmutzig weissen Körpers zurück, dessen Schmelzpunkt nicht genau bestimmt werden konnte. Aus der etwas eingeengten Petroleumätherlösung krystallisirte ein Körper in prachtvoll perlmutterglänzenden, kleinen Blättchen, die bei 70,5—70,9° C. schmolzen. Dieselben wurden noch dreimal aus Petroleumäther umkrystallisirt, ohne dass sich der Schmelzpunkt änderte. Aus der ersten Mutterlauge der perlmutterglänzenden Krystalle krystallisirten gleichfalls perlmutterglänzende Blättchen mit dem Schmelzpunkt 68—69° C., deren Mutterlauge selbst beim Verdunsten Krystalle ergab, die kleine, kaum glänzende Blättchen darstellten, noch schwach gelb gefärbt waren und den Schmelzpunkt 67,5° C. hatten.

Von den nach der Reaction erhaltenen 6 gr. Substanz, welche dann mit Natronkalk erhitzt wurden, erhielt ich gleich

reine Krystalle vom Schmelzpunkt 70,5—70,9° C. im Gewichte von circ. 4,2 gr., was einer Ausbeute von circ. 70 Prozent gleichkommt.

Eine Elementaranalyse der perlmutterglänzenden Blättchen ergab folgendes Resultat:

0,316 gr. Substanz ergab 0,9871 gr. CO_2 und 0,4202 gr. H_2O.

In Prozenten:

Gefunden:	Berechnet für $C_{30}H_{62}$:
C. 85,19 p. Ct.	85,28 p. Ct.
H. 14,81 „	14,74 „
100,00 p. Ct.	100,02 p. Ct.

Auch diese Analyse lässt für den vorliegenden Körper die Formel $C_{30}H_{62}$ zu. Seine übrigen Eigenschaften stimmen gleichfalls vollständig mit denjenigen der bislang erhaltenen Krystalle, welche für den Kohlenwasserstoff $C_{30}H_{62}$ erkannt worden sind, überein. Die Reduction des Myricyljodids mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor ergab also unter diesen Bedingungen den Kohlenwasserstoff in einer Ausbeute von 70 Prozent. Unter den im ersten Versuch ausgeführten Bedingungen: Einwirkung der Jodwasserstoffsäure während nur 9 Stunden bei einer Temperatur, die zuletzt auf 290° C. gesteigert wurde, entstand das Paraffin nur in geringer Menge.

Einwirkung von Zinkstaub auf Myricyljodid im Oelbad bei 180—200° C.

Bei der Reduction des Myricyljodids mit Jodwasserstoffsäure wurde nachher das erhaltene Produkt mit Zinkstaub erhitzt, um dadurch das Myricyljodid zu entfernen. Bei dieser Reaction entstand nun, wie ich mitgeteilt habe, ein Körper vom Schmelzpunkt 89—90° C. Es schien mir von Interesse diesen Körper in grösserer Menge darzustellen und einer näheren Untersuchung zu unterziehen. Zugleich konnten auch die übrigen entstandenen Produkte untersucht und die Frage entschieden werden, ob auch bei dieser Reaction das perlmutterglänzende Paraffin entsteht.

30 gr. Myricyljodid wurden mit 90 gr. Zinkstaub innig gemengt und im Oelbad 4 Stunden lang auf 180—200° C.

erhitzt. Das Gemenge wurde sodann in Petroleumäther in der Wärme gelöst und heiss filtrirt. Aus der erkalteten Lösung schied sich ein Körper aus vom Schmelzpunkt 78 bis 79° C. Derselbe wurde abgesaugt und abermals in Petroleumäther heiss gelöst, aus welcher Lösung nach dem Erkalten sich kleine Nädelchen abschieden, die schwach gelb gefärbt waren und deren Schmelzpunkt bei 89—90° C. lag. Die Krystalle wurden nun des öftern mit Petroleumäther in der Kälte behandelt, sowie mit einem Gemenge von Aether und Alkohol in der Wärme und die Lösung abgepresst. In beiden Lösungsmitteln ist der Körper nur spurweise löslich. Dadurch konnte der Schmelzpunkt auf 92—92,5° C. gebracht werden. Ebenso verschwand mehr und mehr die Gelbfärbung. Die Krystalle wurden nun noch sechsmal aus Petroleumäther umkrystallisirt und zeigten alsdann den Schmelzpunkt 93 bis 93,5° C., der durch weitere Krystallisationen constant blieb.

Analyse:

I. 0,2763 gr. der Substanz gaben 0,8543 gr. CO_2 und 0,34865 gr. H_2O.

II. 0,2077 gr. gaben 0,6438 gr. CO_2 und 0,26 gr. H_2O, also:

	I.	II.
C.	84,33 p. Ct.	84,54 p. Ct.
H.	14,05 „	13,94 „
	98,38 p. Ct.	98,48 p. Ct.

Die beiden Analysen ergeben, dass das vorliegende Produkt ein sauerstoffhaltiger Körper ist. Es muss also die Bildung desselben auf die Einwirkung des im Zinkstaub stets enthaltenen Zinkoxyd zurückzuführen sein. Es wäre nun möglich, dass ein Keton oder der Myricyläther $C_{30}H_{61}-O-C_{30}H_{61}$ gebildet worden ist, ausserdem könnte auch ein Alkohol, Aldehyd und dergleichen entstanden sein. Im letztern Fall müsste der Körper beim Erhitzen mit Natronkalk Wasserstoff entwickeln. Ich erhitzte deshalb eine gewisse Menge der Substanz mit Natronkalk in dem von Hell zur Bestimmung des Moleculargewichts und der Atomigkeit höherer Fettalkohole konstruirten Apparat[1]). Es konnte jedoch keine Entwickelung von Wasserstoffgas beobachtet werden. Nach der Extraction

[1]) An. Chem. 223, 269.

der erkalteten Masse wurde wieder der Körper unverändert erhalten, nur war sein Schmelzpunkt etwas höher geworden, indem derselbe jetzt bei 93,5—94° C. lag.

Somit kommen nur die beiden ersten Möglichkeiten in Betracht. Der Körper stimmt nun in seinem Schmelzpunkt und den übrigen Eigenschaften vollständig mit dem durch Erhitzen eines Gemenges von Myricylalkohol und -jodid erhaltenen Körpers überein. Es ist deshalb in Berücksichtigung der dort angeführten Thatsachen sehr wahrscheinlich, dass beide Körper identisch sind und in denselben der Myricyläther vorliegt.

Der Körper krystallisirt aus seiner Petroleumätherlösung in kleinen sternförmig vereinigten Conglomeraten von feinen Nädelchen, die getrocknet ein feines, weisses Pulver darstellen. Aus dem geschmolzenen Zustand erstarrt er zu einer gelblichen Masse. Er ist in der Kälte unlöslich in Petroleumäther, kaum löslich in Benzol, Aether und Alkohol; in der Wärme löst er sich in Petroleumäther, Benzol, kaum in Aether und Alkohol.

Untersuchung der übrigen Produkte.

Wie schon oben angeführt, erhielt ich nach der Extraction des Zinkstaubgemenges einen Körper vom Schmelzpunkt 79—80° C., welcher durch eine neue Krystallisation den sauerstoffhaltigen Körper ergab. Nach dem Absaugen desselben untersuchte ich dessen Mutterlauge und erhielt durch fractionirte Krystallisation:

Fraction I feine weisse, büschelförmig vereinigten Nädelchen vom Schmelzpunkt 71—71,5° C.

Fraction II perlmutterglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 70—71° C.

Die Krystalle der ersten Fraction waren vollständig frei von Myricyljodid, während die der zweiten mit der Willgerodt'schen Flammenreaction eine bedeutende Grünfärbung zeigten. Ich erhitzte deshalb die perlmutterglänzenden Blättchen nochmals mit Zinkstaub und erhielt nach dem Extrahiren mit Petroleumäther weisse, kaum glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 72,5° C. Da anzunehmen war, dass dieselben Spuren des hochschmelzenden Körpers enthalten, so behandelte ich sie mit Petroleumäther in der Kälte, filtrirte

und erhielt jetzt nach dem Abdestilliren des überschüssigen Petroleumäthers kleine perlmutterglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 71,5° C. Nun noch einigemal mit einem nicht zur vollständigen Lösung genügenden Gemenge von Aether und Alkohol in der Wärme behandelt und die heisse Lösung filtrirt, ergab eine Lösung, aus welcher beim Erkalten perlmutterglänzende Krystalle vom constanten Schmelzpunkt 70,5 bis 70,9° C. krystallisirten. Die Gesamtmenge des reinen Körpers betrug noch 0,5 gr.

0,2123 gr. der Blättchen ergaben beim Verbrennen 0,6634 gr. CO_2 und 0,2808 gr. H_2O.

	Gefunden:	Berechnet:
C.	85,22 p. Ct.	85,28 p. Ct.
H.	14,73 „	14,72 „
	99,95 p. Ct.	100,00 p. Ct.

In seinen sämtlichen Eigenschaften stimmt der Körper vollständig mit dem bisher erhaltenen perlmutterglänzenden Kohlenwasserstoff $C_{30}H_{62}$ überein.

Es ist somit die Thatsache konstatirt, dass auch bei dieser Reaction das Paraffin entstanden ist, jedoch in der sehr geringen Menge von kaum 2 Prozent.

Die leicht löslichsten Produkte waren sämtlich in der Mutterlauge des nach dem Extrahiren erhaltenen Körpers vom Schmelzpunkt 79—80° C. enthalten. Um zu sehen, ob auch hier noch unzersetztes Jodid enthalten ist, wurde nach dem Abdunsten des Petroleumäthers die Flammenreaction gemacht, und ergab dieselbe eine starke Grünfärbung. Nach einer nochmaligen Erhitzung mit Zinkstaub war kein Myricyljodid mehr nachzuweisen.

Die Gesamtmenge des jetzt erhaltenen Produkts betrug 16 gr. und stellte dasselbe eine gelbe Masse mit dem Schmelzpunkt 66—68° C. dar. Durch Behandeln mit Petroleumäther zerlegte ich dieselbe in einen schwerer und einen leichter löslichen Teil. Beide Teile wurden der fractionirten Krystallisation unterworfen und folgende Produkte erhalten:

Schwerer lösliche Teil ergab:

Portion I mit dem Sm. P. 71—72,5° C.

„ II „ „ „ „ 71° „

Portion III mit dem Sm. P. 70,5—71° C.
„ IV „ „ „ „ 69,5—70,5° „

Der leichter lösliche Teil ergab:

Portion Ia mit dem Sm. P. 69,5—70,5° C.
„ IIa „ „ „ „ 69,3—70° „
„ IIIa „ „ „ „ 67—67,5° „
„ IVa „ „ „ „ 61—61,5° „

Portion I wurde nun durch dasselbe methodische Umkrystallisiren folgendermassen zerlegt:

Portion Ib mit dem Sm. P. 71—71,3° C.
„ IIb „ „ „ „ 71,5° „
„ IIIb „ „ „ „ 70—70,5° „

Sodann wurden die mit annähernd gleichem Schmelzpunkt vereinigt und neuen Krystallisationen unterworfen. Ich vereinigte Portion II, III, Ib und IIb, ferner Portion IV, Ia und IIa; als dritte letzte Hauptportion blieb Portion IVa übrig. Nach vielen Krystallisationen dieser drei Hauptportionen erhielt ich:

Die erste Hauptportion als blendend weisse, kleine glänzende Blättchen, die den Schmelzpunkt 70,5—71° C. zeigten.

Die zweite Hauptportion ergab einen Körper, der in kleinen, schwach perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirte, die bei 69,5° C. schmolzen.

Aus der dritten Hauptportion resultirte ein weisser, pulveriger Körper vom Schmelzpunkt 62,5—63,5° C.

Aus der Mutterlauge der ersten Portion erhielt ich noch einen weissen, nur wenig glänzenden Körper vom Schmelzpunkt 68—69° C.

Die Krystalle der zweiten Hauptfraction unterwarf ich nun einer Elementaranalyse und erhielt folgendes Resultat:

0,2227 gr. der Substanz gaben 0,6955 gr. CO_2 und 0,2938 gr. H_2O.

Oder es wurden gefunden:

Gefunden:	Berechnet für $C_{30}H_{62}$:
C. 85,17 p. Ct.	85,28
H. 14,69 „	14,72
99,86	100,00

Es liegt also auch hier ein gesättigter Kohlenwasserstoff vor, für den die Formel $C_{30}H_{62}$ angenommen werden kann, und scheint derselbe von geringen Mengen niedriger schmelzender Kohlenwasserstoffe noch verunreinigtes Paraffin zu sein.

Trockene Destillation des Myricyljodids mit Zinkstaub im Wasserstoffstrom.

Die trockene Destillation des Myricyljodids mit Zinkstaub ist die letzte der bei dieser Untersuchung in Betracht kommenden Reductionen, durch welche man zu dem Kohlenwasserstoff $C_{30}H_{62}$ gelangen kann. Sie ist vollständig analog der Reduction des Myricylalkohols mit Zinkstaub und wurde hier ebenso verfahren. Zugleich konnte bei dieser Reaction festgestellt werden, ob auch unter den hier gegebenen Bedingungen die Bildung jenes sauerstoffhaltigen Körpers vor sich geht, wie sie beim Erhitzen des Myricyljodids mit Zinkstaub im Oelbad stattgefunden hat.

35 gr. Myricyljodid wurden mit 120 gr. Zinkstaub gemengt und unter einem constanten langsamen Strom von Wasserstoffgas genau in derselben Weise wie beim Myricylalkohol der Destillation unterworfen. Das Destillat stellte eine gelbliche Masse dar, welche in Petroleumäther in der Wärme gelöst wurde und eine grünlich gelbe Lösung ergab. Nach dem Erkalten schieden sich perlmutterglänzende Blättchen ab, die noch gelb gefärbt waren und den Schmelzpunkt 70,5° C. zeigten. Die Mutterlauge derselben wurde fractionirt krystallisirt und ergab:

Fraction I gelb gefärbte perlmutterglänzende Blättchen mit dem Schmelzpunkt 70° C;

Fraction II gelb gefärbte kaum perlmutterglänzende Blättchen mit dem Schmelzpunkt 53—54° C.

Fraction III ergab gleichfalls Krystalle; deren Schmelzpunkt konnte jedoch wegen ihres Gehalts an Petroleumäther nicht bestimmt werden.

Die Krystalle, die bei 70,5 und 70° C. schmolzen, wurden vereinigt und mit Natronkalk erhitzt; es entwickelte sich kein Wasserstoff.

Nach dem Extrahiren mit Petroleumäther waren die er-

haltenen Krystalle schön weiss und perlmutterglänzend. Dieselben wurden des öftern aus Petroleumäther, sowie aus einem Gemenge von Aether und Alkohol umkrystallisirt und hatten nun den constanten Schmelzpunkt 70,8—71° C.

Eine Analyse, der bei 103° C. getrockneten Krystalle ergab:

0,291 gr. der Substanz gaben 0,9101 gr. CO_2 und 0,3865 gr. H_2O, oder

Gefunden:	Berechnet für $C_{30}H_{62}$:
C. 85,29 p. Ct.	85,28 p. Ct.
H. 14,79 „	14,72 „
100,08 „	100,00 „

In seinem übrigen Verhalten stimmt auch dieser Körper vollständig mit dem perlmutterglänzenden Paraffin $C_{30}H_{62}$ überein, so dass derselbe gleichfalls als der Kohlenwasserstoff zu betrachten ist.

35 gr. angewandtes Myricyljodid gaben 2,2 gr. reines Paraffin, was einer Ausbeute von circ. 6 Prozent gleichkommt. Ausserdem ist der Kohlenwasserstoff im Gegensatz zur Reduction des Alkohols mit Zinkstaub ohne Aufwand von viel Mühe und Zeit gleich rein zu erhalten.

Von dem sauerstoffhaltigen Körper konnte bei dieser Reaction nichts nachgewiesen werden und hat sich also dieser Körper hier gar nicht gebildet, was jedenfalls darin zu begründen ist, dass die Destillation in einer Wasserstoffatmosphäre vorgenommen wurde.

Zusammenstellung der Resultate.

1) Bei der trockenen Destillation des Melissinsauren Natronkalksalzes entstehen drei Körper, welche isolirt werden konnten:
   a. Ein sauerstoffhaltiger Körper vom Schmelzpunkt 97,5—98,5° C., der als das Keton $C_{59}H_{118}O$ bezeichnet werden kann;
   b. ein Kohlenwasserstoff der Aethylenreihe mit dem Schmelzpunkt 66,5—67° C.;
   c. der Kohlenwasserstoff $C_{29}H_{60}$ mit dem Schmelzpunkt 65—65,5° C.

   Die Reindarstellung des Ketons ist ohne grosse Schwierigkeit zu erreichen, während dagegen die Trennung und Isolirung der beiden Kohlenwasserstoffe durch fractionirte Krystallisationen viel Mühe und Zeit in Anspruch nehmen.
2) Bei der trockenen Destillation des Myricylalkohols mit Zinkstaub wurde neben etwas unzersetzt übergegangenen Wachsalkohol ein Kohlenwasserstoff vom Schmelzpunkt 69° C. erhalten. Trotz seines etwas niedrigen Schmelzpunktes scheint derselbe der gesättigte Kohlenwasserstoff $C_{30}H_{62}$ zu sein.
3) Die Reduction des Melissylalkohols, des Myricyljodids und des Olefins $C_{30}H_{60}$ mit Jodwasserstoffsäure und roten Phosphor im geschlossenen Raum gelingt nur bei einer sehr langen Dauer der Einwirkung und bei einer Temperatur von 250—260° C. Der resultirende Kohlenwasserstoff ist bei allen drei Reactionen derselbe und sehr leicht ganz rein zu erhalten. Derselbe krystallisirt in kleinen Blättchen von prachtvollem Perlmutterglanz und

zeigt den Schmelzpunkt 70,5—70,9° C.; er ist als der dem Myricylalkohol entsprechende Grenzkohlenwasserstoff C_{30} H_{62} anzunehmen.

Die Ausbeute an Paraffin ist bei den drei Ausgangsprodukten nicht dieselbe: sie kann beim Olefin als eine nahezu quantitative bezeichnet werden, während sie beim Myricylalkohol und -jodid zwischen 70 und 75 Prozent beträgt.

4) Ein Gemenge von Myricyljodid und -alkohol giebt beim Erhitzen mit Natronkalk im Luftbad auf circa 310° C. einen sauerstoffhaltigen Körper vom Schmelzpunkt 93 bis 93,5° C. Derselbe kann als der Myricyläther C_{60} $H_{122}O$ betrachtet werden.

5) Bei der Reduction des Myricyljodids mit Zinkstaub im Oelbad bei 180—200° C. wurde gleichfalls das perlmutterglänzende Paraffin C_{30} H_{62} vom Schmelzpunkt 70,5 bis 70,9° C. erhalten, jedoch nur in einer sehr geringen Menge. Ausserdem konnte noch ein Körper isolirt werden, der kaum perlmutterglänzend krystallisirt und den Schmelzpunkt 69,5° C. zeigt. Auch diesen Körper kann man als den Kohlenwasserstoff C_{30} H_{62} betrachten, nur scheint derselbe noch nicht vollständig rein zu sein.

Ferner entstand bei dieser Reaction ein sauerstoffhaltiger Körper mit dem Schmelzpunkt 93,5—94° C., der mit dem Myricyläther identisch zu sein scheint.

6) Die trockene Destillation des Myricyljodids mit Zinkstaub ergiebt den perlmutterglänzenden Kohlenwasserstoff $C_{30}H_{62}$, der sehr leicht rein zu erhalten ist. Jedoch entsteht derselbe nur in geringer Menge.

Bei dieser Reaction hat sich kein sauerstoffhaltiger Körper gebildet. —

Die beiden Paraffine C_{29} H_{60} und C_{30} H_{62} sind nicht mit denen von Nafzger, Stürcke und Schwalb im Bienen- und Carnaubawachs gefundenen identisch.